

Plasmabasierte Abluftreinigung von schwefelhaltigen Schadstoffen und Ammoniak – der Weg vom Labormaßstab zur Anwendung unter Betriebsbedingungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Marina Unseld

aus Twistringen

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

20.09.2019

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende/Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. rer. net. Arnold Adam

Betreuer

apl- Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Maus-Friedrichs

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber

Danksagung

Die Zeit der Promotion ist eine Zeit, die durchaus viel abverlangt und ich möchte einigen Personen Danke sagen für die Unterstützung in dieser spannenden, aufregenden und tollen Zeit. Als erstes geht großer Dank an Prof. Maus-Friedrichs für die Überlassung des spannenden Themas, für viele Gespräche jeglicher Art und vor allem für die Chance Teil einer so wunderbaren Arbeitsgruppe sein zu dürfen. Vielen Dank geht an Prof. Weber für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Karin Bode für die IR-/Ramanmessungen und Dr. Anett Wollmann und Christian Szepanski für die Unterstützung bei den Experimenten am Motorprüfstand. Großer Dank an die Feinmechanische Werkstatt für viele Arbeiten und Hilfe an den eingesetzten Reaktoren. Für das Korrekturlesen der ganzen Arbeit und Teilen dieser Arbeit möchte ich Dr. Markus Wilkens, Dr. Lienhard Wegewitz, Dr. Maria Sonnenberg, Dr. Florian Rempel und Dr. Mark Olschewski danken. Danken möchte ich auch den wissenschaftlichen Hilfskräften, die mich während der Promotion unterstützt haben, besonders möchte hier Simon Homann und Olivia Doppleb danke sagen.

Ich möchte der besten Arbeitsgruppe danken, die mir den Weg zur Arbeit jeden Tag so leicht macht. Danke an meine lieben Kollegen, von denen einige mittlerweile Freunde geworden sind. Danke an Dr. Maria Sonnenberg für viele Gespräche und den Beistand in komplizierten Zeiten. Danke an Philipp Neef für gute Ratschläge und eine Schulter in schwierigen Phasen. Großer Dank geht an Nicole Daske, die mir immer zur Seite steht und so manche Träne getrocknet hat. Lieben Dank an Dr. Mark Olschewski, der von einem tollen Kollegen zu meinem besten Freund geworden ist und mir in jeder Zeit mit Rat und Tat beisteht.

Danke an meine wunderbaren Freunde, die mich schon so lange begleiten. Danke an Patricia Rasche, Maria Beermann und Friederike Ebers. Danke an Dr. Florian Rempel und Dr. Henrike Rempel, danke an Janine Zahlbach und Philipp Memmel. Ich möchte Lara Lohmann danke sagen für jede Umarmung und dafür, dass sie einfach da ist, wenn ich sie brauche. Vor allem möchte Danke sagen an Madeline Haase, die für mich eine so große Unterstützung in wirklich jeder Hinsicht ist. Außerdem möchte ich vielen Dank sagen an Jessica Tscheppelle, die seit über 20 Jahren für mich da ist und auch in dieser Zeit immer ein offenes Ohr hatte.

Vielen lieben Dank an meine fabelhafte Familie. An meine wunderbaren Eltern, die auch für meine Kinder so tolle Großeltern sind. Danke für die ganze Unterstützung, ohne die ich diese Arbeit nicht geschafft hätte. Liebsten Dank an meinen Bruder Dr. Markus Wilkens, der schon mein Leben lang mein Held ist. Ich möchte meinen wundervollen Kindern Richard und Leonard danken, dass sie mir jeden Tag verschönern und mich mit jeder Umarmung alles Unschöne vergessen lassen.

Kurzzusammenfassung

Die Luftqualität und Luftreinhaltung gewinnen an immer größerer Bedeutung und sind ökologische Kernthemen von modernen Industriegesellschaften. Die vorliegende Dissertation liefert einen Beitrag zu neuen Möglichkeiten der Verbesserung der Luftqualität und Luftreinhaltung. Für die Gasreinigung von unterschiedlichen Gaszusammensetzungen mit verschiedenen Luftschadstoffen wird ein Plasmaverfahren eingesetzt. Ein Plasma ist ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen und neutralen Atomen besteht. Alle Ionen und Elektronen zeigen sich nach außen als ein neutrales Gas. Für die Experimente in dieser vorliegenden Arbeit werden dielektrisch behinderte Entladungen (DBE) eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein Nichtgleichgewichts-Plasma, bei dem die Elektronen eine hohe kinetische Energie im Vergleich zu den Ionen und neutralen Teilchen im Gas aufweisen. Dieses erwärmt sich durch den Prozess daher nur kaum. Besonderheit der dielektrisch behinderten Entladung ist die Trennung der Elektroden durch ein Dielektrikum.

Für die Erprobung des Verfahrens wird die Zersetzung von verschiedenen Luftschadstoffen im Labormaßstab untersucht. Für die Reinigung der Gase ist zu beachten, dass jeder Luftschadstoff bei der Zersetzung andere Reaktionsmechanismen aufweist. Dafür werden unterschiedliche Reaktortypen entwickelt und an die Anforderungen des Zersetzungsmechanismus des jeweiligen Schadstoffs im Plasma angepasst. Die Zersetzung der Schadstoffe wird anhand von Gaszusammensetzungen analysiert und auf diese Weise das Plasmaverfahren für die Anwendung unter Betriebsbedingungen im Entstehungsfeld dieser Emissionen validiert. Es wird Abluft mit schwefelhaltigen Schadstoffen sowie ammoniakhaltige Abluft plasmabehandelt. Dabei wird die Zersetzung und Umsetzung der jeweiligen Gaskomponenten während des Plasmaprozesses analysiert.

Für Schwefelwasserstoff wird das Plasmaverfahren in Hinblick auf das Anwendungsgebiet der Biogasentschwefelung geprüft. Eine Entschwefelung von Biogasgemischen ist im Labormaßstab, unter der Bildung von Schwefel als Feststoff, erfolgreich gelungen. Zusätzlich kann eine Methanbildung beobachtet werden, was zu einer Aufwertung des Gases durch die Erzeugung von zusätzlichen Energieträger führt. Für den Schadstoff Schwefeldioxid wird eine neue Möglichkeit zur Entschwefelung von, zum Beispiel Schiffsdieselabgasen, entwickelt. Die Entschwefelung für Schwefeldioxid wird im Labormaßstab und auch unter Dieselmotorbedingungen durchgeführt. Unter Einsatz von Calciumcarbonat lassen sich Entschwefelungseffizienzen von bis zu 100 % erreichen. Zusätzlich zur Entschwefelung erfolgt die Minderung von Rußpartikeln durch das Plasmaverfahren. Für schwefelhaltige organische Verbindungen kann der Grundstein für eine neue Anwendung in der Lebensmittelproduktion (Zwiebelverarbeitung) gelegt werden. Die tränenreizende Verbindung Propanthialoxid aus Zwiebeln kann mit Hilfe einer Plasmabehandlung zersetzt und unschädlich gemacht werden.

Im Labormaßstab werden unterschiedliche Konzentrationen von Ammoniak-Luft-Gemischen behandelt und erfolgreich unter Bildung von Ammoniumnitrat zu 100 % umgesetzt. Für die Minderung von Ammoniakemissionen wird außerdem ein mobiles Plasmareinigungssystem entwickelt und aufgebaut. Mit dieser mobilen Plasmaanlage werden Experimente an einem Schweinemaststall durchgeführt. Anhand der Daten wird eine Hochskalierung und damit eine wirtschaftliche Betrachtung des Verfahrens vorgenommen. Dabei gibt es im landwirtschaftlichen Anwendungsfeld Optimierungspotential hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit. Im Bereich von industriellen Prozessen kann das Plasmaverfahren aufgrund von deutlich niedrigeren Luftraten Anwendung finden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Schadstoffe und Umweltproblematik	4
2.1 Schadstoffbelastung in Deutschland	5
2.1.1 Ammoniak-Emissionen	7
2.1.2 Emissionen schwefelhaltiger Gase.....	8
2.2 Bisherige Reinigungsverfahren	9
3 Dielektrisch behinderte Entladung	15
3.1 Gasbehandlung mit Plasmen	17
4 Messmethoden.....	19
4.1 Quadrupolmassenspektrometrie (QMS) im Multigasanalysator (MGA)	19
4.2 Quarz unterstützte Photoakustische Spektroskopie (QEPAS).....	20
4.3 Elektrochemische Sensoren	22
4.4 Gasprüfröhrchen	25
4.5 Andere Gassensoren	25
4.6 Schwingungsspektroskopie.....	26
5 Reaktortypen.....	28
5.1 Planarer Reaktor.....	28
5.2 Expansionsreaktor	30
5.3 Reaktorsystem für Betriebsbedingungen in der Schweinemast.....	32
6 Elektronik	38
7 Experimentelle Arbeiten	40
7.1 Schwefelhaltige Gase	40
7.1.1 Schwefelwasserstoff	41
7.1.2 Schwefeldioxid	56
7.1.3 Reizstoffe.....	72
7.2 Ammoniak.....	77
7.2.1 Ammoniak im Labormaßstab	77
7.2.2 Ammoniak im Bereich der Schweinemast	92
8 Der Weg vom Labormaßstab zur Anwendung unter Betriebsbedingungen im Bereich der Intensivtierhaltung am Beispiel der Schweinemast	104
9 Zusammenfassung	109
10 Ausblick.....	111
11 Literatur	113

1 Einleitung

„Schadstoff ist jeder in der Luft vorhandene Stoff, der schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und/oder die Umwelt insgesamt haben kann“ [1].

Die Luftqualität und Luftreinhaltung gewinnen an immer größerer Bedeutung und sind ökologische Kernthemen von modernen Industriegesellschaften. Die Hauptentstehungsfelder für Emissionen sind die Energiewirtschaft, der Verkehrssektor, Industrieprozesse und die Landwirtschaft [2-4]. In Deutschland ist seit 1990 für die meisten Schadstoffemissionen eine Minderung gelungen. Im Bereich der Schwefeldioxidemissionen ist seit 1999 keine nennenswerte Verbesserung in der Emissionsminderung festzustellen und die Emissionen von Ammoniak sind seit 1990 auf einem gleich bleibenden Niveau [4]. Hauptemittent für Ammoniak ist die Landwirtschaft und in diesem Bereich liegen große Potentiale zur Verbesserung der Emissionsminderung. Eine mögliche Prozesskette von landwirtschaftlichen Erzeugnissen bis hin zur Erzeugung von Energieträgern ist in Abbildung 1 zusammengestellt.

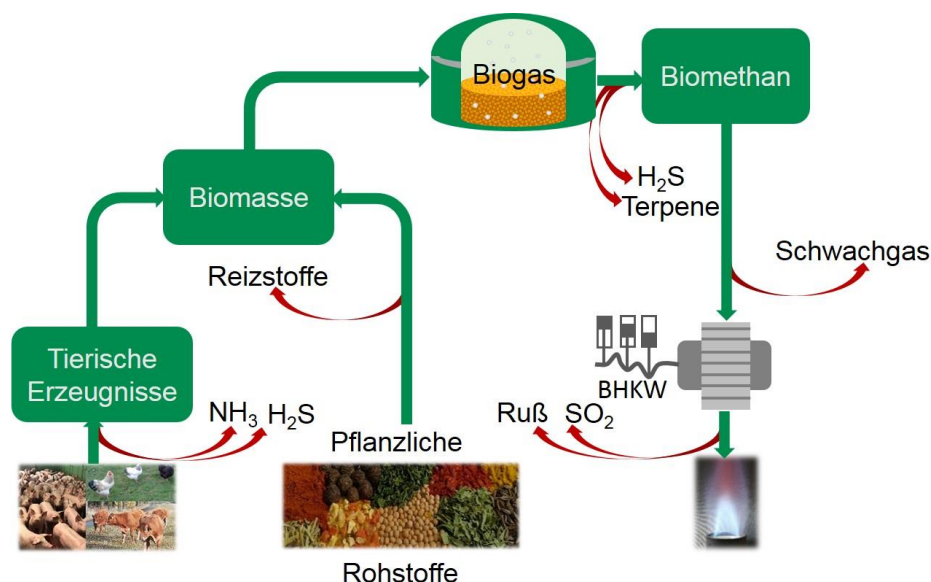


Abbildung 1: Prozesskette

Ausgehend von tierischen Erzeugnissen und pflanzlichen Rohstoffen werden auf dem Weg zum Brennstoff eine Vielzahl von Emissionen freigesetzt.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zu neuen Möglichkeiten für die Verbesserung der Luftqualität. Für die Gasreinigung von unterschiedlichen Gaszusammensetzungen mit verschiedenen Luftschadstoffen wird ein Plasmaverfahren eingesetzt. Ein Plasma ist ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen und neutralen Atomen besteht. Alle Ionen und Elektronen zeigen sich nach außen als ein neutrales Gas. Für die Experimente in dieser vorliegenden Arbeit werden dielektrisch Behinderte Entladungen (DBE)

eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein Nichtgleichgewichts- Plasma, bei dem die Elektronen eine hohe kinetische Energie im Vergleich zu den Ionen und neutralen Teilchen im Gas aufweisen. Das Gas insgesamt weist Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur auf. Besonderheit der dielektrisch Behinderten Entladung ist die Trennung der Elektroden durch ein Dielektrikum.

Die Plasmatechnologie wird auf verschiedene Gasmischungen mit unterschiedlichen Luftschadstoffen angewendet und zwar jeweils sowohl im Labormaßstab als auch unter Betriebsbedingungen, die im Entstehungsfeld dieser Emissionen vorliegen. Die Prozesskette (Abbildung 1) veranschaulicht, welche Emissionen im Rahmen der vorliegenden Dissertation mittels des Plasmaverfahrens behandelt und zersetzt werden sollen. Alle untersuchten Luftschadstoffe werden in Hinblick eines konkreten Anwendungsfalls betrachtet. Dabei wird Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf Anwendungen verifiziert.

Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Minderung von Ammoniakemissionen. Ammoniak als Schadstoff wird im Verlauf der experimentellen Arbeiten zunächst im Labor mit dem Plasmaverfahren behandelt. In diesem Kontext werden sowohl geringe Konzentrationen, wie sie in der Intensivtierhaltung auftreten und hohe Konzentrationen, wie es zum Beispiel in industriellen Prozessen relevant ist, untersucht. Nach der erfolgreichen Validierung des Verfahrens im Labormaßstab wird die Weiterentwicklung des Verfahrens hin zur Anwendung unter Betriebsbedingungen am Beispiel eines Schweinemaststalles beschrieben. Für die Umsetzung der Experimente am Schweinemaststall wird ein mobiles Plasmareinigungssystem entwickelt und aufgebaut. Dadurch ist es möglich vor Ort am Schweinestall die Abluft des Stalls zu analysieren und zu behandeln bzw. zu reinigen.

Ein weiteres, untersuchtes Anwendungsgebiet ist die Lebensmittelproduktion, bei der unter anderem Produkte aus pflanzlichen Rohstoffen erzeugt werden. In gemüseverarbeitenden Betrieben, in denen Lauch- und Zwiebelgemüse bearbeitet werden, kommt es zur Freisetzung von einer tränenreizenden Verbindung (Propanthialoxid). Diese organische Verbindung soll, in Hinblick auf den Personenschutz während der Verarbeitung, mit dem Plasmaverfahren behandelt und eine neue Möglichkeit zur Beseitigung des Reizstoffes geschaffen werden. Für dieses neue Anwendungsgebiet werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Grundsteine im Labormaßstab gelegt.

Sowohl tierische Erzeugnisse als auch Produkte oder Abfallprodukte pflanzlicher Rohstoffe gelangen in die Biomasse und stehen zur Erzeugung von Biogas bzw. Biomethan zur Verfügung. Mit dem Hintergrund der Entschwefelung von Biogas wird die Zersetzung von Schwefelwasserstoff als Schadstoff durch Plasma untersucht. Schwefelwasser ist für den Betrieb einer Biogasanlage durch die hohe korrosive Wirkung sehr problematisch. Es werden Gasmischungen auf Basis einer Biogaszusammensetzung zusammengestellt und im

Plasmaprozess analysiert. Dadurch soll ein besseres Verständnis über das Verhalten von Schwefelwasserstoff im Plasma gewonnen werden. Bei der Herstellung von Biogas ist der große Spielraum an Zusammensetzung und Herkunft der Ausgangsbiomasse bei klar definierter Zusammensetzung des Endprodukts eine große Herausforderung. Insbesondere Anteile an Kohlenstoffdioxid und Methan dürfen nicht durch das Entschwefelungsverfahren beeinträchtigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird zudem untersucht, ob eine Entfernung von Schwefel auch in anderen Abgasen möglich ist. Der Ausstoß von Schwefeldioxid wird durch die Gesetzgebung immer stärker reguliert. Betroffen ist hiervon zum Beispiel der maritime Verkehrssektor. Für diese Anwendung wird der Einsatz der Plasmatechnologie für die Entschwefelung von Emissionen von Dieselmotoren untersucht. Es erfolgt die Verifizierung eines neuen Verfahrens unter Einsatz von Calciumcarbonat während des Plasmaprozesses. Die Untersuchungen für Schwefeldioxid finden sowohl im Labormaßstab als auch im Betrieb eines gebräuchlichen Dieselmotors, mit Hilfe der Beimischung von Schwefeldioxid, statt.

2 Schadstoffe und Umweltproblematik

Die Luftqualität und Luftreinhaltung stehen im Fokus vieler politischer Diskussionen. Dies ist letztendlich auch begründet in der hohen Relevanz der Verbesserung der Luftqualität und Minderung von Schadstoffen, die durch die Politik, sowohl auf Landes- und Bundesebenen als auch auf EU-Ebene vorgegeben wird (Abbildung 2).

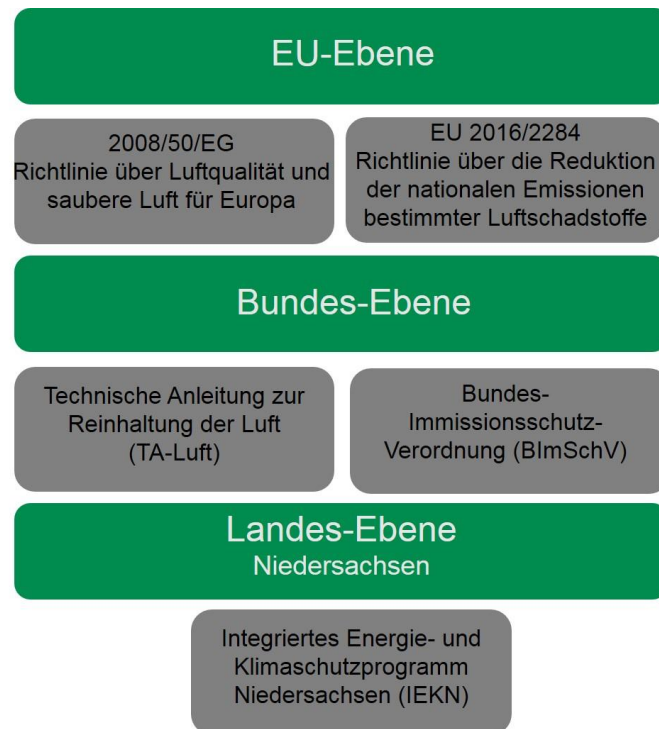


Abbildung 2: Gesetzgebung

In der *Strategie Europa 2020* sind klare Ziele für den Bereich Klimawandel und Energie formuliert, die bis 2020 umgesetzt werden sollen [2]:

- 20 % bzw. 30 % weniger Treibhausgasemissionen als 1990
- 20 % Energie aus erneuerbaren Quellen
- Erhöhung der Energieeffizienz um 20 %

Für die Umsetzung der gesetzten Ziele dienen als Grundlage eine Vielzahl von Richtlinien und Gesetzgebungen, die für die Länder der Europäischen Union verpflichtend sind bzw. verpflichtend umgesetzt werden müssen. Im Jahr 2016 erfolgte die Veröffentlichung der Richtlinie EU 2016/2284 über die Reduktion der nationalen Emissionen bestimmter Luftschadstoffe. Diese ersetzt die bekannte NEC-Richtlinie 2001/81/EG und gilt als Änderung für die Richtlinie 2003/35/EG. In dieser neuen Richtlinie sind definierte Emissionsreduktionsverpflichtungen dargelegt, die für die Zeiträume von 2020 bis 2029 und

ab 2030 bindend sind [3]. Aus diesen EU-Richtlinien werden die Verordnungen für die Bundes- und Landesebene und somit die Luftqualitätsziele abgeleitet. In der Richtlinie EU 2016/2284 ist für Deutschland eine Reduktionsverpflichtung (Tabelle 1) im Vergleich zum Referenzjahr 2005 festgesetzt. Diese Verpflichtungen sind auf Grundlage der Emissionen im Bereich Straßenverkehr und den Kraftstoffverbräuchen berechnet [3].

Tabelle 1: Reduktionsverpflichtungen der Schadstoffemissionen in Deutschland [nach 3, 4]

	Reduktion gegenüber 2005		Emission 2005
	2020 bis 2029	ab 2030	[Tsd. t]
NO_x	39%	65%	1577,0
NH₃	5%	29%	625,1
NM VOC	13%	28%	1323,0
SO₂	21%	58%	473,0

Innerhalb Deutschlands sind die Emissionen zum einen durch die Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (BImSchV) und zum anderen durch die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) geregelt. Die TA-Luft befindet sich derzeit in der Phase der Novellierung und ein erster Entwurf liegt seit Juli 2018 vor.

2.1 Schadstoffbelastung in Deutschland

„Emission ist die Freisetzung eines Stoffes aus einer Punkt- oder diffusen Quelle in die Atmosphäre. Anthropogene Emissionen sind dabei atmosphärische Emissionen, die mit Tätigkeit des Menschen verbunden sind.“ [3].

Im Folgenden wird auf die Schadstoffbelastung in Deutschland eingegangen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Schadstoffe Stickstoffoxid (NO_x), Schwefeloxid (SO₂), flüchtige organische Verbindungen (NMVOC), Ammoniak (NH₃) und Kohlenstoffmonoxid (CO) gelegt. Hauptquellen für diese Emissionen liegen im Verkehrssektor, der Energiewirtschaft, Industrieprozessen, der Landwirtschaft und im Bereich des verarbeitenden Gewerbes und den Privathaushalten (Tabelle 2). Hauptquellen der einzelnen Luftschadstoffe sind jeweils in unterschiedlichen der oben genannten Bereiche zu finden. An dieser Stelle soll ein besonderer Fokus auf die hohen Ammoniakemissionswerte der landwirtschaftlichen Produktion von 95 % gerichtet werden [4].

Tabelle 2: Quellen der Emissionen ausgewählter Schadstoffe in Deutschland im Jahr 2016
[nach 4]

	NO _x als NO ₂	NH ₃	NMVOC	SO ₂
	[%]	[%]	[%]	[%]
Energiewirtschaft	24,2	0,4	1,0	59,5
Verkehr	40,0	1,8	9,2	0,5
Industrieprozesse	7,1	1,9	56,3	21,6
Landwirtschaft	10,4	95,0	19,4	-
verarbeitendes Gewerbe/ Privathaushalte	17,9	0,4	7,0	17,5

Die Abbildung 3 zeigt die Entwicklung dieser Emissionen in den Jahren von 1990 bis 2016 für Deutschland. Die ausführliche Datensammlung befindet sich im Anhang (Tabelle I).

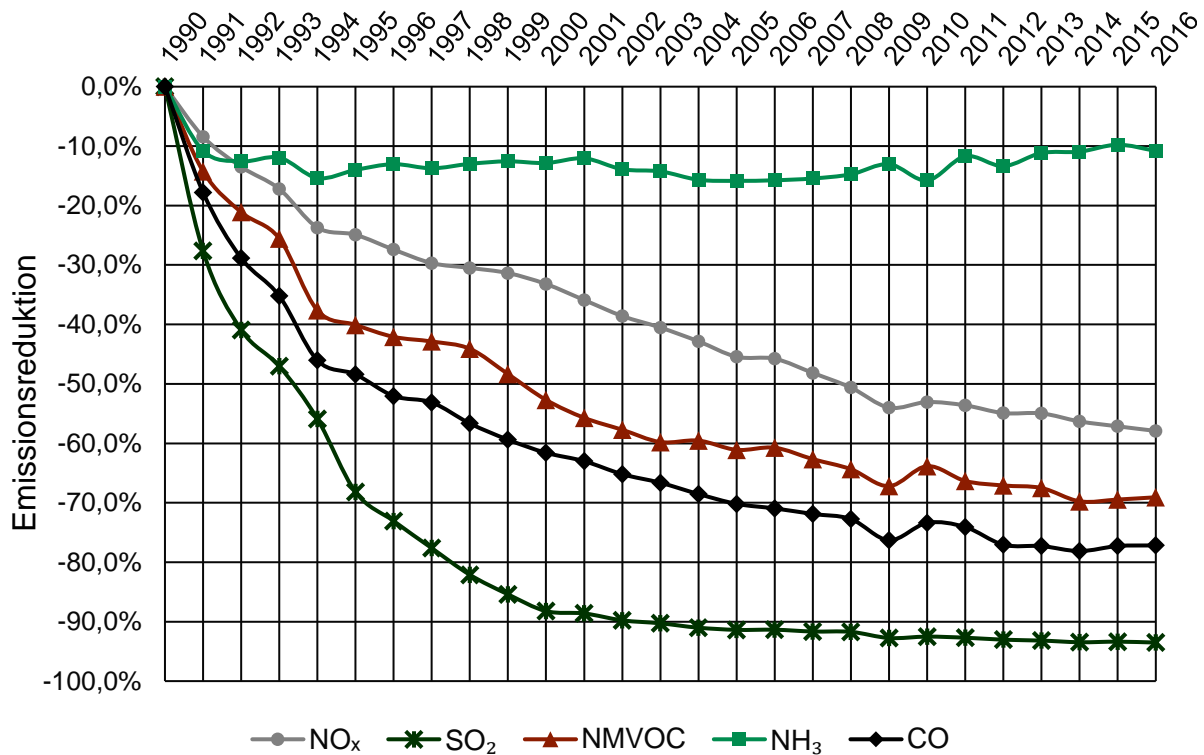


Abbildung 3: Schadstoffbelastung in Deutschland 1990 bis 2016 [nach 5]

Hierbei ist deutlich der Trend einer Reduzierung der Luftbelastungen durch SO₂ (☼), NO_x (●), CO (◆) und NMVOC (▲) bezogen auf das Jahr 1990 in Deutschland zu sehen. Dies ist begründet in der stetigen Verbesserung der Reinigungsverfahren von Abgasen und Ablüften. Es können somit immer mehr Beiträge zur Verbesserung der Luftqualität in Deutschland erzielt werden. Diese Erfolge belegen außerdem die Wirksamkeit der gesetzlichen Regelungen und Richtlinien. Allerdings ist in Abbildung 3 ebenfalls ein noch großes Verbesserungspotential im

Bereich der Ammoniakemissionen zu bemerken. Diese Emissionen befinden sich seit dem Jahr 1991 auf einem nahezu konstanten Niveau (■).

Kernziel dieser vorliegenden Arbeit und der gezeigten Verfahren ist die Reduzierung der Ammoniakemissionen und der Emissionen schwefelhaltiger Gase. Im Folgenden wird auf die Problematik dieser Schadstoffe detaillierter eingegangen.

2.1.1 Ammoniak-Emissionen

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, stammen 95 % der Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft. Die wachsende Nachfrage der Bevölkerung nach vor allem kostengünstigen Fleisch-, Milch- und Eierprodukten übt einen hohen Produktionsdruck auf die intensiven Tierhaltungssysteme aus. Nur durch die Haltungsform der Intensivtierhaltung kann die geforderte Menge an tierischen Erzeugnissen gedeckt werden. Je nach Tierart müssen, aufgrund der verschiedenen Anforderungen und Unterbringungsmöglichkeiten der Tiere, unterschiedliche Maßnahmen zur Reduzierung von Ammoniak getroffen werden. Die Hauptquellen für Ammoniakemissionen in der landwirtschaftlichen Urproduktion sind die tierischen Ausscheidungen in Nutztierställen, die Lagerung, Aufbereitung und Ausbringung von Hofdünger (anfallende Erzeugnisse zum Einsatz von Düngung, sowohl tierischer als auch pflanzlicher Herkunft) und der Weidegang der Tiere [6]. Durch die Änderung in der Bauweise der Ställe und der Fütterungsstrategie der Tiere können bereits positive Vorkehrung zur Emissionsminderung getroffen werden. Der letzte Schritt ist allerdings die Abluftreinigung, die bisher aber nicht für alle Stallsysteme gesetzlich vorgeschrieben ist. Für die Schweinehaltung in Niedersachsen gilt laut sogenanntem Filtererlass von 2015 [7] auf Grundlage der Bundesimmissionsschutz-Verordnung (BImSchV), dass eine Abluftreinigungsanlage erst ab 2.000 oder mehr Masttierplätzen, 750 Sauenplätzen oder ab 6.000 Ferkelplätzen erforderlich ist [7, 8]. Bei Geflügel ist die Nutzung einer Abluftreinigungsanlage ab 40.000 oder mehr Mastplätzen relevant [7, 8]. Die Grenzwerte für Ammoniak in Tierställen hängen eng mit der Stallbauweise und Haltungsart sowie mit der Tierart zusammen. Für Schweine gelten Ammoniakbereiche von $0,5 \text{ kg}/(\text{TP}^1 \cdot \text{a})$ für Ferkel, bis $8,3 \text{ kg}/(\text{TP} \cdot \text{a})$ für Sauen, für Mastschweine und die Tieraufzucht liegen die Ammoniakwerte zwischen $2,4 \text{ kg}/(\text{TP} \cdot \text{a})$ und $4,86 \text{ kg}/(\text{TP} \cdot \text{a})$. Für Geflügel sind Grenzwerte festgelegt zwischen $0,035 \text{ kg}/(\text{TP} \cdot \text{a})$ für Hähnchen und $0,387 \text{ kg}/(\text{TP} \cdot \text{a})$ für Puten [9].

Im Vergleich zur Landwirtschaft fällt bei Industrieprozessen nur ein geringer Anteil an Ammoniakemissionen (1,9 %) an. Die Grenzwerte für die Emissionen sind auch hier durch die rechtlichen Verordnungen und Gesetzgebungen klar geregelt. In industriellen Prozessen

¹ TP: Tierplatz

liegen die Grenzwerte zwischen 2 mg/m³ bis 60 mg/m³ im Abgas bzw. 10 g/h bis 300 g/h abhängig von Verfahren oder hergestelltem Produkt [9].

2.1.2 Emissionen schwefelhaltiger Gase

Im Bereich der schwefelhaltigen Gase werden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Schadstoffe betrachtet. Hierrunter fallen Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und ein schwefelhaltiger Reizstoff als Stellvertreter für schwefelhaltige, organische Verbindungen. Schwefeldioxid hat seine Hauptquelle mit 59,5 % in der Energiewirtschaft (Tabelle 2) bei der Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe. Schwefeldioxid entsteht bei der Verbrennung sowohl fossiler Brennstoffe als auch beim Einsatz von gasförmigen Brennstoffen [10]. Die gesetzten Ziele aus dem Göteborg-Protokoll von 1999 für die Reduktion von Schwefeldioxid werden bereits vor ihrer Frist (2010) im Jahr 2003 eingehalten und es liegt seit 1990 eine Reduktion von über 90 % vor (Abbildung 3) [5, 11]. Nach der Änderung des Protokolls 2012 versichert Deutschland eine weitere Reduktion von Schwefeldioxid um 21 % bis 2020 [12]. In der Richtlinie EU 2016/2284 wird Deutschland in Bezug zum Referenzjahr 2005 in den Jahren 2020 bis 2029 zu einer Emissionsminderung von 21 % und ab 2030 um 58 % verpflichtet (Tabelle 1) [3]. Die Grenzwerte für die Emission von Schwefeldioxid in Deutschland werden durch die TA-Luft und die BImSchV geregelt. Für fossile Brennstoffe liegen diese bei 0,2 g/m³ bis 1,3 g/m³ und für gasförmige Brennstoffe bei 5 mg/m³ bis 1,7 g/m³ je Prozess [9]. Ein großer Emittent von Schwefeldioxid ist der maritime Verkehrssektor. In der Schifffahrt sind auf hoher See bis zu 3,5 % Schwefel in den Treibstoffen zulässig. Dieser Wert ist 3.500-mal so hoch wie im europäischen Straßenverkehr erlaubt ist [13]. Nach den Richtlinien 2006/339/EG und 2005/33/EG darf in den Hafenregionen nur Treibstoff mit einem Schwefelanteil von 0,1 % verwendet werden [14, 15].

Als weiterer Schadstoff soll Schwefelwasserstoff betrachtet werden. Für diesen Schadstoff liegen keine Richtlinien auf EU-Ebene vor. Für Schwefelwasserstoff gilt hauptsächlich auf Bundes-Ebene die TA-Luft. Schwefelwasserstoff entsteht bei der Erdgasaufbereitung, bei der Erzeugung von Biogas, bei der Müllverbrennung und zu einem geringen Anteil in der Landwirtschaft [16]. Die Grenzwerte liegen bei 2 mg/m³ bis 3 mg/m³ bzw. 10 g/h bis 15 g/h für Biogasanlagen und andere industriellen Prozesse und für die Erdgasaufbereitung bei 10 mg/m³ bzw. 50 g/h [9].

Des Weiteren sind in einer Vielzahl von Geruchs- und Reizstoffen Schwefelverbindungen für den Geruch oder die Reizung verantwortlich [17]. Als Beispiel für diese schwefelhaltigen Schadstoffe wird in dieser Arbeit der Reizstoff (Propanthialoxid) von Zwiebeln und zwiebelähnlichen Gemüsesorten untersucht. Diese Untersuchung wird durch einen Industriepartner mit einer konkreten Problemstellung motiviert (Siehe Kapitel 7.1.3).

2.2 Bisherige Reinigungsverfahren

Für die Umsetzung der Ziele und Verpflichtungen bezüglich der Luftreinhaltung und Luftqualität sind bisher einige Verfahren etabliert. Diese Methoden liefern nicht in allen Fällen die gewünschten Ergebnisse oder erfüllen nur unter unwirtschaftlichen Bedingungen die Erwartungen [18]. Im Folgenden wird ein Überblick über die hauptsächlich verwendeten Verfahren gegeben.

Ammoniak

Für Ammoniak ist die bekannteste und bisher als technisch beste Lösung die nasse Gaswäsche unter Einsatz von Schwefelsäure zu nennen (Abbildung 4). Dieses Reinigungsverfahren wird sowohl in industriellen Prozessen als auch in der Landwirtschaft angewandt. In Industrieprozessen erfolgt meist eine Reihenschaltung von vielen Schwefelsäure tanks, um eine komplette Reinigung des Abgasstroms zu gewährleisten. Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau einer Schwefelsäurewäsche.

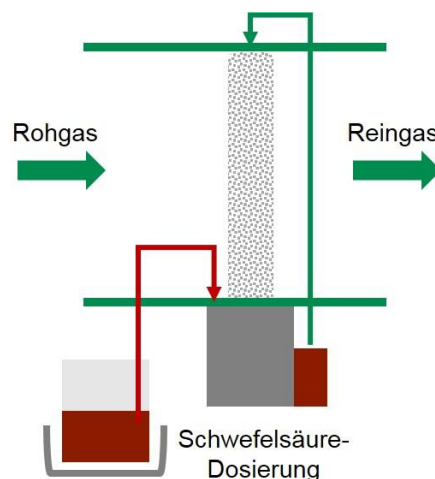


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der schwefelsauren Ammoniakwäsche [nach 19]

Bei der nassen Gaswäsche wird Schwefelsäure vorgelegt, durch die die Abluft hindurchgeleitet wird. Dabei wird gasförmiges Ammoniak zu festem Ammoniumsulfat nach Gleichung 1 umgesetzt.



Das gebildete Feststoffprodukt (Ammoniumsulfat) muss anschließend aus dem Prozess entfernt werden. Es kann als Düngemittel oder Edukt für andere chemische Prozesse genutzt werden.

Für die vollständige Behandlung der Abluft in der Landwirtschaft wird meist ein System aus unterschiedlichen Reinigungsverfahren eingesetzt. Dabei muss nicht nur Ammoniak aus der

Abluft entfernt werden, sondern auch Staub und Geruchsstoffe. Die beste Möglichkeit zur vollständigen Reinigung der Stallabluft ist eine dreistufige Abluftreinigungsanlage. Der schematische Aufbau einer dreistufigen Abluftreinigungsanlage ist Abbildung 5 zu entnehmen.

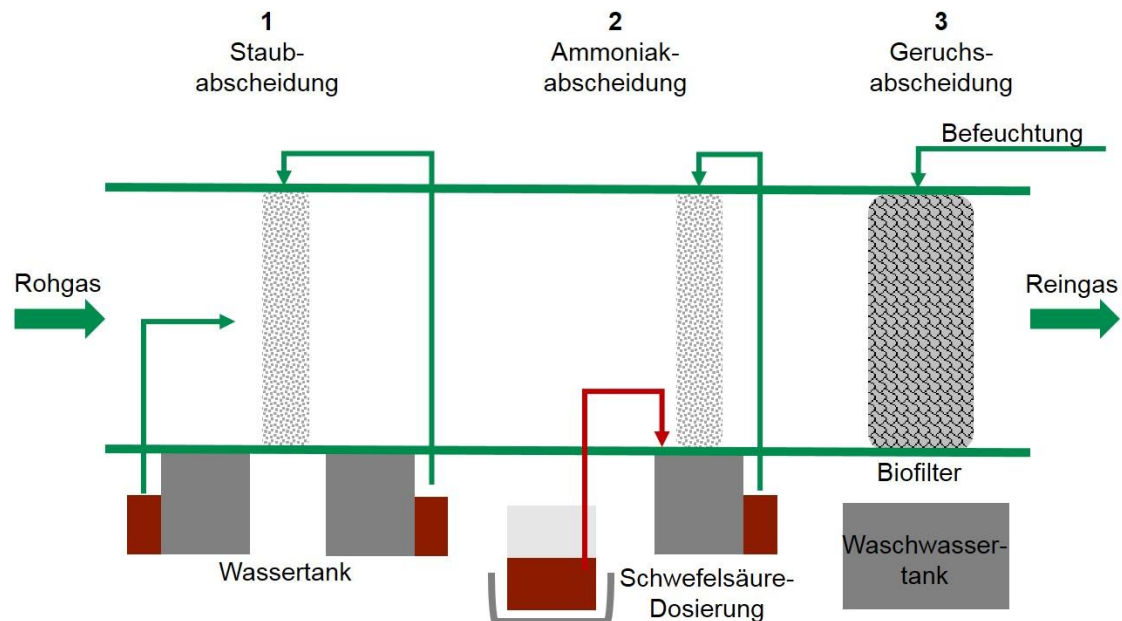


Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer dreistufigen Abluftreinigungsanlage
[nach 19 und 20]

Diese dreistufige Reinigung hat als ersten Schritt eine Staubabscheidung, bei der Staub durch eine Kunststoffpackung mit einer spezifischen Oberfläche und Schichtdicke abgeschieden wird. Daraufhin folgt die Abscheidung des Ammoniaks durch eine schwefelsaure Wäsche (Gleichung 1). Bei der schwefelsauren Wäsche erfolgt die Ammoniakabscheidung durch eine Waschwand, die permanent mit Schwefelsäure berieselt wird. Als letzter Schritt findet die Filterung der übrigen, vorwiegend organischen, Geruchsstoffe durch einen Biofilter statt. Der Biofilter besteht meist aus gestapeltem Wurzelholz, das durch eine Schüttung mit einer Schichtdicke von mindestens 0,6 m realisiert wird [19]. Das Wurzelholz wird, wenn nötig, nachgefüllt und muss nur selten komplett getauscht werden.

Die Reinigung der Abluft mittels einer Schwefelsäurewaschung und auch der Einsatz von dreistufigen Reinigungsanlagen haben einige Nachteile, sowohl beim Einsatz bei industriellen Prozessen als auch beim Einsatz in der Landwirtschaft [19]. Bei industriellen Prozessen liegen hohe Ammoniakkonzentrationen vor, die nur durch eine Reihenschaltung von mehreren Schwefelsäurewäschen zu bewältigen ist. Dieses System verursacht hohe Kosten für die eingesetzte Schwefelsäure und auch für die Entsorgung des anfallenden Waschwassers. Des Weiteren sind Sicherheitsaspekte zu beachten. Der Umgang mit Schwefelsäure ist sicherheitstechnisch problematisch. Schwefelsäure hat eine starke Ätzwirkung auf alle Schleimhäute und die Haut und eine Kontamination kann zu Langzeitschäden führen [21].

Auch bei der Lagerung von Schwefelsäure muss durch die starken korrosiven Eigenschaften einiges beachtet werden (Einsatz spezieller Tanks und regelmäßige Überprüfungen aller Leitungen) [19, 21]. Beim Einsatz von dreistufigen Abluftreinigungsanlagen in der Landwirtschaft sind ebenfalls einige Gesichtspunkte zu beachten, die sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit der Anlage auswirken. Für die Auslegung der Anlage spielen die Belegungsart des Stalls (Einstreu, Abteilungsart, Ausstallungsintervalle) und die unterschiedlichen Luftraten im Winter und Sommer eine essentielle Rolle. Die Anlage muss ausreichend für alle Bedingungen ausgelegt werden und auch die höchste Luftrate im Sommer bewältigen. Es werden unterschiedliche Filtermaterialien eingesetzt, die regelmäßig von Säure- und Salzresten (Ammoniumsulfat) befreit werden müssen. Falls es zu Behinderungen und Zusetzen des Filtermaterials kommt, steigen die Energiekosten und der Bedarf der Schwefelsäure durch den Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit massiv an. Darüber hinaus ist die Entsorgung des Waschwassers nach der Schwefelsäurewäsche heikel, weil es nicht dem Güllelager zugeführt werden darf. Das Waschwasser enthält gelöstes Ammoniumsulfat, das mit der Gülle durch mikrobielle Reaktionen zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden würde [19]. Gerade in Gegenden mit überdüngten Böden (Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen) ist auch die Ausbringung des Waschwassers auf die Felder kritisch [22]. Die Anlagen sind somit für den Landwirt pflege- und wartungsintensiv [19].

Schwefeldioxid

Für Schwefeldioxid wird in diesem Zusammenhang das Standardverfahren der nassen Rauchgaswäsche zur Entschwefelung vorgestellt. Diese Methode wird auch Calciumcarbonat-Verfahren genannt. Schwefeldioxid wird durch eine Kalksteinsuspension und Oxidationsluft nach Gleichung 2 und 3 zu Gips umgesetzt.



Zur Veranschaulichung und Verdeutlichung des Verfahrens zeigt Abbildung 6 den schematischen Aufbau einer nassen Rauchgaswäsche.

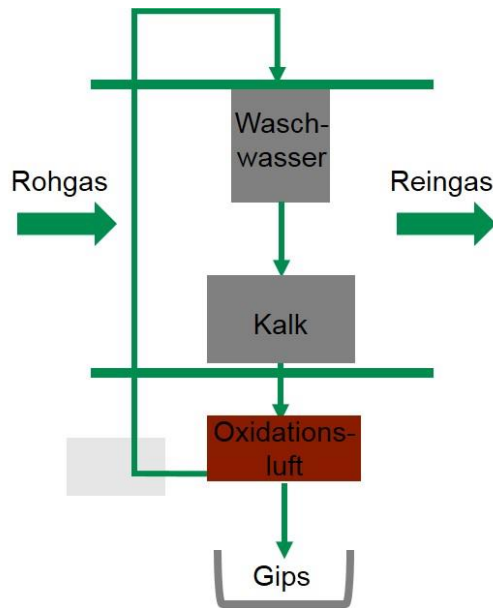


Abbildung 6: Schematischer Aufbau Rauchgasentschwefelung [nach 23]

Für das Verfahren wird vorzugsweise Kalkstein verwendet, weil es kostengünstig direkt als Rohstoff abgebaut wird. Auch gebrannter Kalk (CaO) und Kalkhydrat (Ca(OH)_2) können für diese Entschwefelungsmethode eingesetzt werden. Diese Edukte sind jedoch durch den vorangestellten Brennvorgang als energetisch unvorteilhaft und kostenintensiv anzusehen [23].

Weitere Verfahren zur Entschwefelung von Schwefeldioxid sind das Wellman-Lord Verfahren und das Waltherverfahren [24], die an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden sollen.

Schwefelwasserstoff

Für die Entschwefelung von Schwefelwasserstoff als Schadstoff gibt es einige gängige und etablierte Methoden. Abbildung 7 gibt einen Überblick über die üblichen Verfahren der Entschwefelung, wie sie zum Beispiel bei der Biogasentschwefelung eingesetzt werden. Allgemein wird dabei zwischen biologischen und chemisch-physikalischen Entschwefelungsverfahren unterschieden.

Für eine Entschwefelung mit hohem Wirkungsgrad muss eine Kombination aus mehreren Verfahren eingesetzt werden. Dabei erfolgen eine Grob- und Feinentschwefelung in unterschiedlichen Prozessschritten. Biologische Entschwefelung wird durch den Einsatz von Thiobazillen realisiert. Dabei wird Schwefelwasserstoff durch Schwefelbakterien zu elementarem Schwefel oder zum Sulfat umgesetzt [25]. Da die Reaktionsfähigkeit der Thiobazillen, wie bei nahezu allen biologischen Vorgängen, stark temperaturabhängig ist, muss bei niedrigen Temperaturen im Winter für eine Heizung und an heißen Tagen für eine Kühlung der Anlage gesorgt werden.

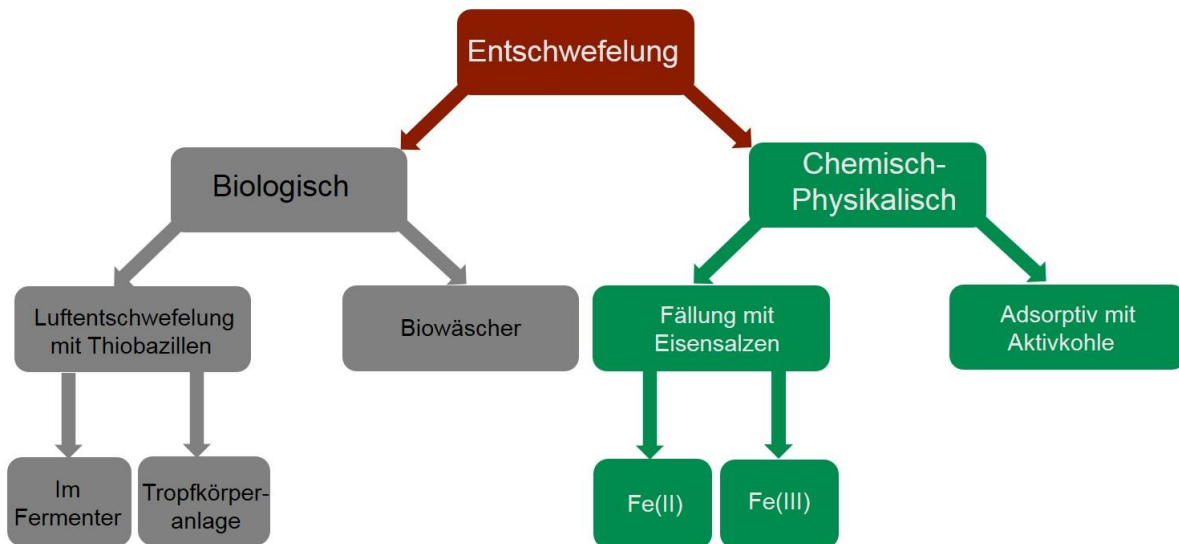


Abbildung 7: Übersicht der Entschwefelungsverfahren für Schwefelwasserstoff

Die Fällung mit Eisensalzen ist technisch leicht umsetzbar und es erfolgt die Umsetzung zu Eisensulfiden [25]. Eisensalze sind jedoch in der Anschaffung kostenintensiv und der Einsatz kann durch die schwankende Konzentration an Schwefelwasserstoff nicht kontrolliert durchgeführt werden. Es wird immer mit einer Überdosierung der Eisensalze gearbeitet. Am effektivsten ist die Feinentschwefelung mittels Aktivkohlefiltern, die jedoch mit hohen Kosten, sowohl beim Einkauf als auch bei der Entsorgung, verbunden sind. Die eingesetzten Aktivkohlefilter werden auf Grund der Rentabilität nach dem Einsatz nicht regeneriert, sondern deponiert.

Schwefelhaltige organische Verbindungen (Speziell: Zwiebelreizstoff Propanthialoxid)

Für das Anwendungsfeld der Reizstoffe bzw. der schwefelhaltigen organischen Verbindungen wird der tränenreizende Zwiebelinhaltsstoff Propanthialoxid untersucht. Diese Thematik wird durch einen Industriepartner im Bereich der Lebensmittelproduktion (Firma *Meyer Gemüseverarbeitung GmbH*) angeregt. Während der Verarbeitung von Lauch- und Zwiebelgemüse bildet sich diese tränenreizende, organische Verbindung. Für den Personenschutz wird nach einem System gesucht, das eine Verarbeitung von Lauch und Zwiebeln ohne Beeinträchtigung der Mitarbeiter möglich macht. Abbildung 8 zeigt den Prozess der Zwiebelverarbeitung (a: Schneidwerkzeug und Beförderung der zerkleinerten Zwiebeln und b: Verpackungen der zerkleinerten Zwiebeln durch einen Mitarbeiter) beim Industriepartner *Meyer Gemüseverarbeitung GmbH*.

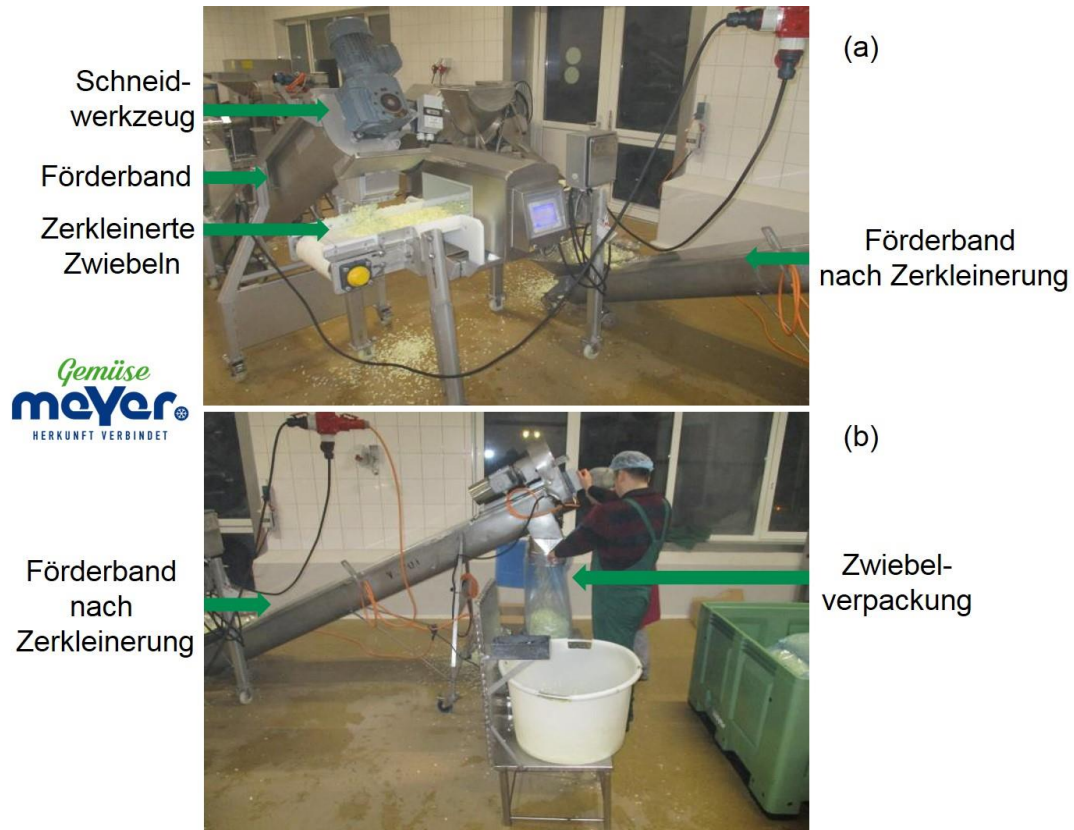


Abbildung 8: Zwiebelverarbeitung Firma Meyer Gemüseverarbeitung GmbH

Der Reizstoff von Zwiebeln und zwiebelähnlichen Gemüsesorten wird bisher lediglich über Lüftungsvorrichtungen entfernt. Es erfolgt nur die Absaugung der belasteten Luft und die Zuluft von Frischluft. Es soll ein neues Verfahren etabliert werden, das eine Reduktion des Schadstoffs in Bezug auf den Personenschutz ermöglicht.

3 Dielektrisch behinderte Entladung

Ein Plasma ist ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen und neutralen Atomen besteht. Alle Ionen und Elektronen zeigen sich nach außen als ein neutrales Gas [26]. In Plasmen werden die Bewegungen der Teilchen hauptsächlich durch magnetische und elektrische Kräfte beeinflusst. Es sind unterschiedliche Möglichkeiten zur Erzeugung von Plasmen bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Niedertemperatur-Plasmen genannt. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass kein thermisches Gleichgewicht vorliegt. Die Elektronentemperatur ist deutlich höher als die Temperatur der Ionen und neutralen Teilchen. Für den Bereich von Niedertemperatur-Plasmen gibt es fünf Kategorien [27]:

- Glimmentladung
- Korona Entladung
- Dielektrisch behinderte Entladungen
- Radiofrequenz Entladungen
- Mikrowellen Entladungen.

Für die Experimente in dieser vorliegenden Arbeit werden dielektrisch Behinderte Entladungen (DBE), auch stille Entladung genannt, eingesetzt. Es handelt sich hierbei um ein Nichtgleichgewichts- Plasma, bei dem die Elektronen eine hohe kinetische Energie im Vergleich zu den Ionen und neutralen Teilchen im Gas aufweisen. Das Gas insgesamt weist jedoch Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis hin zu 10 °C Erwärmung [28] auf. Besonderheit der dielektrisch Behinderten Entladung ist die Trennung der Elektroden durch ein Dielektrikum. Als Dielektrikum werden alle nicht- oder nur schwachleitenden Materialien bezeichnet. Im dielektrischen Material sind keine frei beweglichen Ladungsträger vorhanden. Für das Dielektrikum können verschiedene Materialien gewählt werden. Glas, Polymerschichten, Emailleschichten und Keramiken sind nur einige Beispiele für mögliche Materialien [28, 29]. Es können unterschiedliche Anordnungen der Elektroden und des Dielektrikums aufgebaut werden. Der Abstand der Elektroden kann abhängig von der jeweiligen Anwendung zwischen einigen Mikrometern bis zu einigen Zentimetern liegen [28]. Abbildung 9 zeigt bildlich drei mögliche Elektrodenanordnungen für die Erzeugung einer dielektrisch behinderten Entladung.

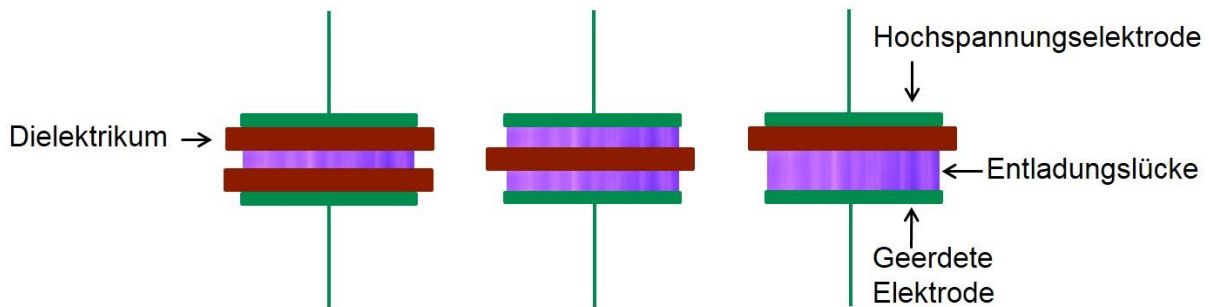


Abbildung 9: Mögliche Elektrodenanordnungen

Die zum Durchbruch notwendige Feldstärke ist abhängig von der Reaktorgeometrie und muss überstiegen werden, damit es zu einer Entladung kommen kann. Die Feldstärke für dielektrisch behinderte Entladungen liegt um 30 kV/cm [30]. Typische Frequenzbereiche von dielektrisch behinderten Entladungen bei technischen Anwendungen sind 500 Hz bis 500 kHz [31]. Ist die Durchbruchspannung erreicht, kommt es bei einer DBE zu einzelnen, zeitlich und räumlich verteilten Mikroentladungen, sogenannten Filamenten. Diese Mikroentladungen sind auf Elektronenlawinen zurückzuführen. Sie entstehen, wenn hochbeschleunigte Elektronen im Gasraum auf Gasteilchen treffen und mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ein Elektron herauslösen. Dieses Elektron und das auslösende Elektron treffen wiederum auf neue Gasteilchen und können ebenfalls weitere Elektronen herauslösen. Damit kommt es zu einer Elektronenlawine. An der Oberfläche des Dielektrikums bildet sich eine Ansammlung von Ladungsträgern und somit kommt es zu einer Abschirmung. Durch das Dielektrikum und die nichtleitenden Eigenschaften von diesem bricht die Mikroentladung nach bestimmter Zeit wieder zusammen und es bilden sich neue Filamente. Es wird dabei eine Vielzahl an Ionen und Radikalen gebildet. Diese hochreaktiven Spezies sind mögliche Träger von chemischen Reaktionen [32]. Jede Mikroentladung ist ein zylinderförmiger Plasmakanal mit durchschnittlichen Durchmessern von 10 µm bis 100 µm [28]. Die Mikroentladungen erstrecken sich zeitlich über 1 ns bis 10 ns [31]. Dabei ist die Energiedichte in den Zwischenräumen der Filamente deutlich geringer. Die Eigenschaften der Mikroentladungen hängen von den Gaseigenschaften, dem Druck und der Elektrodenkonfiguration ab. Das Erhöhen der Leistung für eine gegebene Konfiguration bedeutet, dass mehr Mikroentladungen pro Zeiteinheit oder pro Einheit Elektrodenoberfläche erzeugt werden [31].

Die dielektrisch Behinderte Entladung, entdeckt durch W. Siemens, ist bereits seit 1857 bekannt. Dieser nutzte die Entladung zur Ozon-Herstellung für die Wasseraufbereitung [33, 34]. Heutzutage findet die dielektrisch Behinderte Entladung in vielen Bereichen Anwendung. Die Ozon-Herstellung für die Wasseraufbereitung ist immer noch eines der Hauptanwendungen. Außerdem wird die DBE genutzt für Oberflächenmodifikationen,

Zersetzung von Stäuben, die Zersetzung von Schadstoffen in Abgasen und im Medizinbereich [35].

3.1 Gasbehandlung mit Plasmen

In dieser Dissertation wird sich mit dem Anwendungsfeld der Gasreinigung mittels dielektrisch behinderten Plasmen beschäftigt. Im Fokus ist dabei die Thematik der Reinigung von Ablüften. In der Literatur ist die Gasbehandlung mittels Plasmen bekannt und Teil intensiver Forschung. Ende der 1980er sind die ersten Forschungen zur Entfernung von Schwefeloxiden (SO_x) und Stickoxiden (NO_x) mittels Nichtthermischer Plasmen in Form von Corona Entladungen durch S. Masuda vorgestellt worden [36, 37]. In den 1990er gewinnt die Anwendung von Plasmen zur Kontrolle der Umweltverschmutzung und zur gezielten Zersetzung von Schadstoffen mehr an Bedeutung [38, 39]. Es wird nicht nur der Abbau anorganischer Verbindungen (NO_x , SO_x , H_2S), sondern auch die Wirkung des Plasmas auf organische Verbindungen untersucht [40]. Für die Anwendung von Plasmen im Zusammenhang mit der Behandlung von Gasen und Abgasen werden hauptsächlich Korona Entladungen und dielektrisch behinderte Entladungen herangezogen. Korona und dielektrisch behinderte Entladungen sind durch ihre hohe Dichte an reaktiven Spezies, die kompakten Gestaltungsmöglichkeiten der Reaktoren, die Skalierbarkeit und die Energieeffizienz für den Einsatz bei der Gasreinigung geeignet [32, 41]. Für die Zersetzung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff mittels Plasma gibt es in den 1990ern die ersten Untersuchungen. M. B. Chang und T.D. Tseng stellen Vermutungen zum Reaktionsverlauf der Zersetzung auf [42]. Es werden zwei mögliche Reaktionspfade vorgeschlagen, zum einen die Reaktion direkt mit den Elektronen und zum anderen mit erzeugtem Ozon. H. Ma führt 2001 eine ausführliche Betrachtung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff im Plasma durch [43]. Es wird zum ersten Mal die Problematik von Gerüchen in der Tierhaltung und die Behandlung dieser Abluft mittels Plasma thematisiert. Diese fundamentalen Untersuchungen legen den Grundstein für diese Arbeit. Es werden die Mechanismen der Reaktionen im Plasma aufgeklärt. Die Reaktion von Ammoniak in einem dielektrisch behinderten Plasma (Elektronenenergie von 1-10 eV [43]) verläuft über folgende Reaktion (Gleichung 4):

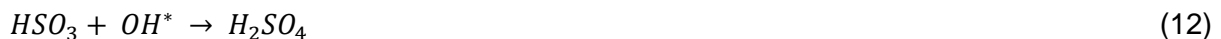
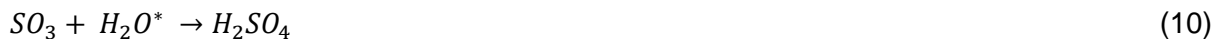


Während der Reaktion wird festes Ammoniumnitrat gebildet. Als Hauptträger der Reaktion ist Ozon identifiziert worden [43], das durch dielektrisch behinderte Entladungen effektiv gebildet werden kann [28, 33]. Die Beobachtung eines Feststoffs nach der Plasmabehandlung eines ammoniakhaltigen Gases wird auch von anderen Forschergruppen publiziert [41, 44]. Die Abbaureaktion von Schwefelwasserstoff in einem dielektrisch behinderten Plasma mit

Elektronenenergie von 1-10 eV lässt sich durch folgende Reaktionen (Gleichung 5-8) beschreiben [nach 43, 45]:



Während der Plasmabehandlung von Schwefelwasserstoff bildet sich Schwefel als Feststoff oder viskose Flüssigkeit. Diese Beobachtung wird auch in späteren Forschungsergebnissen immer wieder dokumentiert [46, 47]. Bei der Entschwefelung von schwefeldioxidhaltigen Gasen mittels dielektrisch behinderter Entladung liegen andere Mechanismen als bei Schwefelwasserstoff vor. Auch hier werden die ersten Ergebnisse in den 1990ern Jahren publiziert. Es werden von S. K. Dhali und M. Been Chang erste Vermutungen bezüglich der Reaktionen aufgestellt und Reaktionsverläufe diskutiert [48, 49]. Darauf aufbauend wird von H. Ma eine ausführliche Betrachtung dieser Thematik durchgeführt. Es werden im Plasma mit einer dielektrisch behinderten Entladung folgende Reaktionen (Gleichung 9-12) für Schwefeldioxid erwartet [50, 51]:



Es erfolgt die Reaktion von reaktiven Radikalen mit Schwefeldioxid und möglichen Zwischenprodukten. Es wird bei diesen Reaktionen Schwefelsäure gebildet. Die entstandene Schwefelsäure kann daraufhin weitere Reaktionen vermitteln.

Viele Verbindungen, die für eine Geruchsbelästigung oder Reizung von Augen und Schleimhäuten sorgen, sind schwefelhaltige organische Verbindungen. Diese entstehen bei unterschiedlichen Prozessen wie Abwasser- und Schmutzwasserverarbeitung, Mülldeponien, landwirtschaftlicher Produktion und Lebensmittelproduktion [52]. In der Literatur werden Untersuchungen an Dimethylsulfid, Methanthiol und Ethanthal von I.K. Ahmad (dielektrisch behinderte Entladung) und J. Jarrige (Korona Entladung) beschrieben [52, 53]. Es wird unter anderem die Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid während der Zersetzung der organischen Schwefelverbindungen im Plasma beobachtet. In der vorliegenden Arbeit wird als schwefelhaltige organische Verbindung ein Zwiebelinhaltsstoff (Propanthialoxid) untersucht. Nähere Informationen dazu werden in Kapitel 7.1.3 gegeben.

4 Messmethoden

Die Analyse der Gaszusammensetzungen während der Experimente erfolgt über unterschiedliche Messverfahren. Je nach Gasgemisch und Experiment sind verschiedene Messverfahren sinnvoll einzusetzen. In einigen Fällen kann für eine aussagekräftige Interpretation der Ergebnisse auch eine Kombination aus mehreren Messmethoden zum Einsatz kommen. Neben der Gaszusammensetzung werden außerdem mögliche Feststoffprodukte untersucht. Im Folgenden wird ein Überblick über die verwendeten Messmethoden gegeben.

4.1 Quadrupolmassenspektrometrie (QMS) im Multigasanalysator (MGA)

Für die Ermittlung der Gaszusammensetzung während der Experimente im Labormaßstab wird unter anderem die Quadrupolmassenspektrometrie im konkreten Fall eines Multigasanalysators verwendet. Ein Quadrupolmassenspektrometer ist aus vier grundlegenden Bestandteilen zusammengesetzt (Abbildung 10).

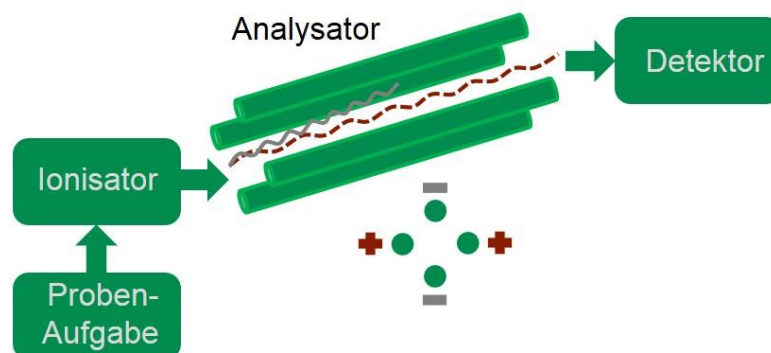


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers

Als erstes erfolgt die Probenaufgabe über spezielle Einlassventile. Nach der Probenaufgabe folgt der Ionisator. Im Ionisator befinden sich Elektronenquellen, die erzeugten Elektronen werden durch den Gasraum beschleunigt und stoßen auf die Moleküle, die im Gasgemisch vorliegen und deren Zusammensetzung bestimmt werden soll. Dabei werden Elektronen herausgelöst und es entstehen hauptsächlich Ionen und einfachpositiv geladene Fragmente. Nach der Ionisierung gelangt das Gasgemisch in den Analysator. Bei einem Quadrupolmassenspektrometer besteht dieser aus vier parallel angeordneten Stäben [54]. Die beiden gegenüberliegenden Stäbe sind dabei jeweils elektrisch miteinander verbunden. Die Überlagerung von konstanter Hochspannung und hochfrequenter Wechselspannung an den Stäben wird so eingestellt, dass nur Ionen mit bestimmtem Masse-Ladungsverhältnis auf einer stabilen Bahn den Detektor erreichen (Abbildung 10, rote Wellenlinie). Die anderen Ionen

bewegen sich instabil mit einer wachsenden Amplitude und stoßen an die Quadrupolstäbe, wo sie schließlich entladen werden (Abbildung 10, graue Wellenlinie). Das ganze Messsystem des MGAs befindet sich innerhalb einer Vakuumkammer mit einem Arbeitsdruck von ca. 10^{-5} mbar [54]. Zur Auswertung wird ein Spektrum mit einer Fragmentierung der einzelnen Gasbestandteile erhalten, bei dem der Partialdruck gegen die Massenzahl aufgetragen ist. Anhand des Partialdrucks werden Informationen über die quantitative Gaszusammensetzung erhalten.

Bei der Analyse der gemessenen Spektren muss beachtet werden, dass sich Fragmente von unterschiedlichen Bestandteilen des zu analysierenden Gases überlagern können. Als relevantes Beispiel wird hier die Überlagerung von Ammoniak (Massenzahl 17 u) und eines Fragmentes von Wasser als OH-Ionen (Massenzahl 17 u) angeführt.

Für diese Arbeit wird ein Quadrupolmassenspektrometer Multigas Analyzer (MGA) der Firma *MFM Analytical Systems GmbH* verwendet.

4.2 Quarz unterstützte Photoakustische Spektroskopie (QEPAS)

Da die Ammoniakanalyse mittels QMS durch die Überlagerung von Ammoniak und Wasserfragmenten (OH-Ionen) problematisch ist, wird die Quarz unterstützte Photoakustische Spektroskopie genutzt. Bei diesem Messverfahren erfolgt die Analyse der Gaskonzentration einer bestimmten Gaskomponente mit Hilfe einer Quarzstimmgabel. Dabei wird ein Laserstrahl zwischen die Zinken der Stimmgabel fokussiert und aus der im Gas absorbierten Energie entsteht eine Schallwelle, die eine Schwingung der Stimmgabel initiiert [56].

Grundlage dieses Messverfahrens ist der Photoakustische Effekt (Abbildung 11). Trifft der Laserstrahl auf das Gasmedium wird Licht bestimmter Wellenlänge absorbiert. Die Moleküle des Gases werden dabei in einen angeregten Zustand versetzt. Die Energie wird unter anderem durch kinetische Energie wieder abgegeben, dies führt zu einer lokalen Temperaturerhöhung. Durch die Erhöhung der Temperatur erfolgt eine Druckänderung und es kommt zur Erzeugung einer Schallwelle. Die Frequenz der Schallwelle ist abhängig von der Energieänderung des Lichtstrahls.

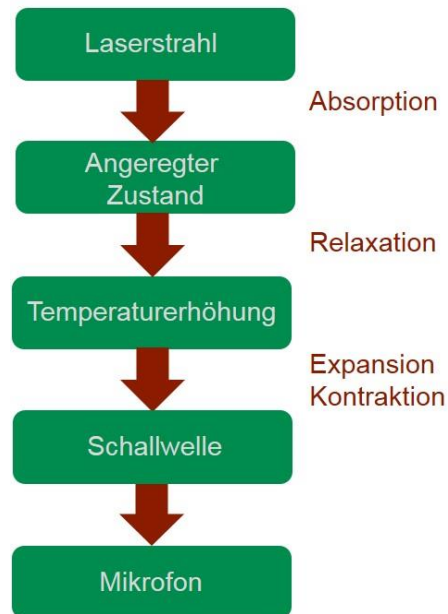


Abbildung 11: Schematischer Darstellung des photoakustischen Effekts [nach 55]

Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Photoakustischen Spektrometers. Die Wellenlänge des Lasers wird auf eine Absorptionslinie des zu bestimmenden Moleküls angepasst. Da Quarz ein piezoelektrisches Material ist, wird durch die Schwingung eine Wechselspannung erzeugt. Diese wird durch einen Transimpedanzverstärker und einen Lock-In-Verstärker gemessen und verarbeitet. Die Amplitude dieser Wechselspannung ist direkt proportional zur Konzentration der zu bestimmenden Gaskomponente.

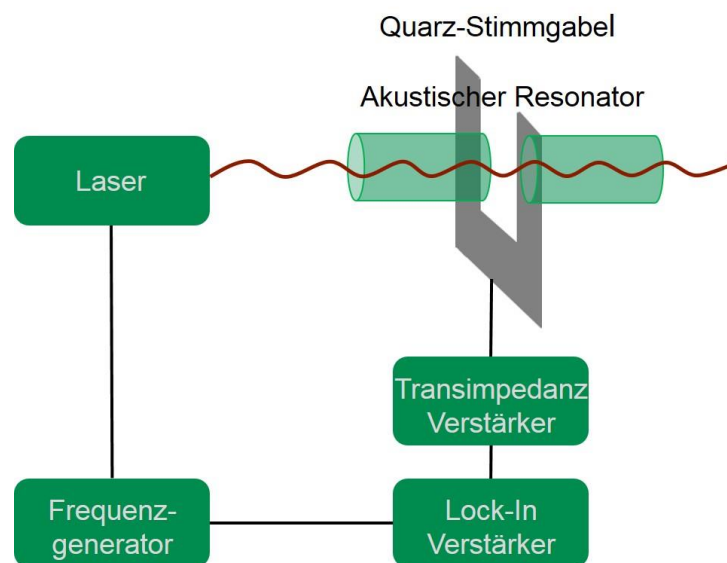


Abbildung 12: Schematischer Aufbau QEPAS [nach 56]

Die Vorteile dieser Messmethode sind vor allem die hohe Sensitivität und somit eine niedrige Nachweisgrenze und die geringen Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gaskomponenten und äußeren Einflüssen [57].

Für die Analysen von Ammoniak im Labormaßstab wird ein NH_3 -QEPAS Gerät der Firma *MIOPAS GmbH* eingesetzt.

4.3 Elektrochemische Sensoren

Für die Analyse der Ammoniakkonzentration im Betrieb unter Realbedingungen wird ein Gasmesssystem mit einem Elektrochemischen Sensor eingesetzt. Für die Gasanalyse wird die Freisetzung von Elektronen und damit die Übertragung von Ladungsträgern genutzt. Die Übertragung der Ladungsträger erfolgt von der Elektrode in den Elektrolyten. Es sind unterschiedliche Arten von Elektrolyten denkbar (fest, flüssig) [58]. Abbildung 13 zeigt den Aufbau eines Elektrochemischen Sensors basierend auf einem Flüssigelektrolytsystem.

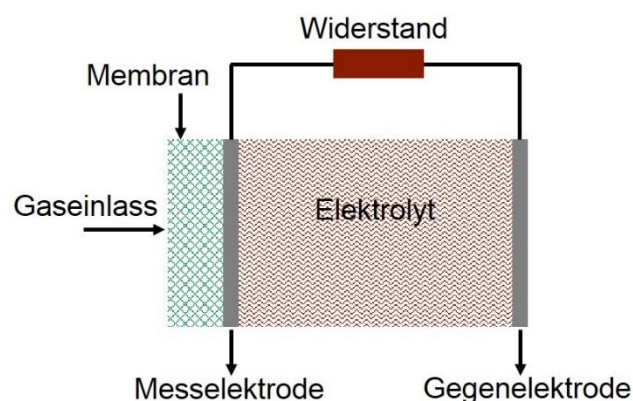


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Elektrochemischen Sensors [nach 54]

Der Elektrochemische Sensor besteht aus einer Messelektrode (Platin-oder Goldschicht) und einer Gegenelektrode [54]. Diese sind getrennt durch einen flüssigen Elektrolyten. Der Eintritt des Messgases erfolgt durch eine gasdurchlässige Membran. An der Messelektrode findet eine chemische Reaktion statt. Im Falle eines Ammoniaksensors verläuft die Reaktion nach Gleichung 13.



Der gebildete Stickstoff kann durch die Membran wieder entweichen. Die Wasserstoffionen wandern durch den Elektrolyten zur Gegenelektrode. Die erzeugten Elektronen erreichen über den Stromkreis die Gegenelektrode und es bildet sich mit Luftsauerstoff Wasser nach folgender Reaktion (Gleichung 14):



Die transportierten Elektronen bilden den gemessenen Strom I . Dieser wird über einen Widerstand R geführt und es wird der Spannungsabfall über den Widerstande erfasst. Die Spannung U ergibt sich dann über Gleichung 15 (Ohm'sches Gesetz) [54].

$$U = R \cdot I \quad (15)$$

Mit: U : Spannung [V], R : Widerstand [Ω], I : Strom [A]

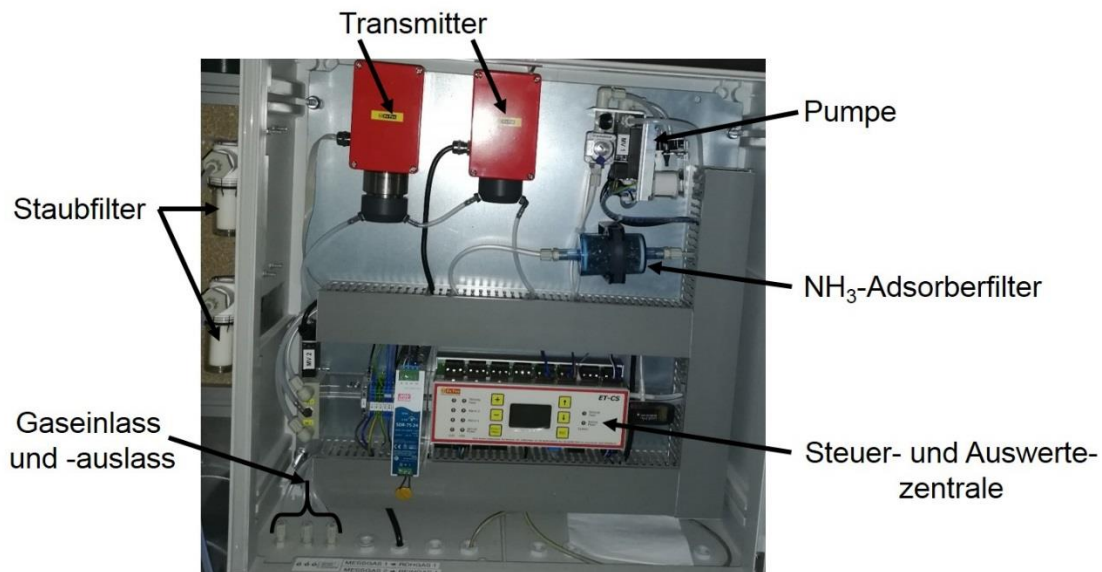
Mit Hilfe des 1. Faraday'schen und des 1. Fick'schen Gesetz ergibt sich für den Messstrom folgender Zusammenhang (Gleichung 16):

$$I = z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (16)$$

Mit: z : Anzahl der Elektronen, F : Faradaykonstante 96487,7 As/mol, A : Eintrittsfläche des Gases an der Membran, D : Diffusionskoeffizient, $\frac{\Delta c}{\Delta x}$: Differenz der Teilchendichte über die Diffusionsschicht \rightarrow Konzentration

Es liegt eine Proportionalität des Stroms zur Konzentration des gemessenen Gases vor. Die Elektronendichte an der Messelektrode ist zu Beginn Null, der Messstrom steigt dann proportional mit der Konzentration an [54]. Vorteile der Elektrochemischen Sensoren sind die geringe Baugröße und die kostengünstige Herstellung [58]. Ein großer Nachteil allerdings ist eine geringe Lebensdauer der Sensoren (ein bis drei Jahre). Durch die chemischen Reaktionen werden sowohl Elektrolyt als auch die Membran und die Elektroden beeinflusst [54, 58].

Für die konkrete Anwendung eines Elektrochemischen Sensors für Ammoniak in der Tierhaltung stand das von der Firma *ExTox Gasmess-Systeme GmbH* das entwickelte Messkonzept *NH₃-Stable*, zur Verfügung. Dieses ist speziell auf die Anforderungen im Tierstall angepasst (Abbildung 14).

Abbildung 14: NH₃-Stable Messkonzept

Das Messgerät ist mit einem automatischen Spül- und Filtersystem ausgestattet und die Messungen der Ammoniakkonzentration erfolgt diskontinuierlich. Aufgrund dieser Konstruktion und Betriebsweise ist eine längere Lebensdauer des Sensors gegeben. Der Messbereich des Transmitters liegt bei 0 ppm bis 200 ppm und die Messzyklen können unterschiedlich geregelt werden (30 Minuten bis hin zu 12 Stunden) [59]. Außerdem kann eine Messstellenumschaltung erfolgen, so dass alle 15 Minuten ein Messwert an unterschiedlichen Standorten ermittelt werden kann. Das Messkonzept misst darüber hinaus auch alle anderen wichtigen Daten, wie Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit und Absolutdruck, im Stall. Der Messablauf eines Messzyklus ist in drei Schritte unterteilt. Als erstes erfolgt eine Spülung des ganzen Systems mit Probengas bzw. Stallluft. Daraufhin wird für eine definierte Zeit gemessen und der Messwert mit Hilfe der Auswertezentrale ausgewertet und ausgegeben. Anschließend wird das System mit ammoniakfreier Luft gespült, in dem der Gasweg durch den NH₃-Adsorberfilter geführt wird. Das NH₃-Stable Messkonzept ermöglicht es Messungen unter Realbedingungen mit und ohne Plasmabetrieb durchzuführen.

Für die grundlegenden Untersuchungen der Schwefelwasserstoffkonzentration wird ebenfalls eine Analytik der Firma *ExTox Gasmess-Systeme GmbH* verwendet. Da die Entfernung von Schwefelwasserstoff in Hinblick auf die Entschwefelung von Biogas untersucht wird, kommt eine Biogasanalytik mit Elektrochemischen Sensoren für Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Methan zum Einsatz.

4.4 Gasprüfröhrchen

Für die Verifizierung und Unterstützung der Elektrochemischen Sensorik erfolgte im Realbetrieb am Schweinestall der Einsatz von Gasprüfröhrchen (Abbildung 15). Dieses Analyseverfahren ist nicht quantitativ einsetzbar, liefert aber eine Erkenntnis in welchem Konzentrationsbereich das zu bestimmende Gas auftritt. Durch eine Pumpe wird das Gas an einer Probeentnahmestelle in das Gasprüfröhrchen gesaugt. Die Anzahl des Pumpens ist den jeweiligen Benutzerhinweisen zu entnehmen und ist für jeden Röhrchentyp unterschiedlich.

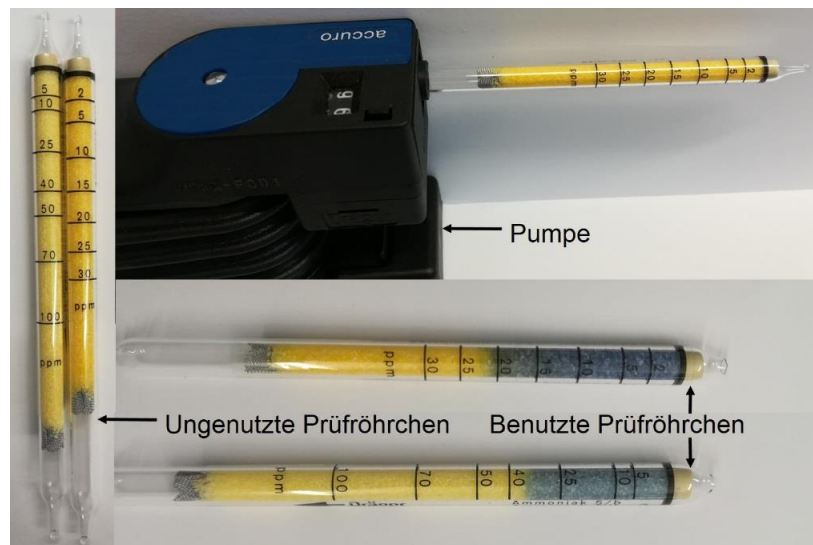
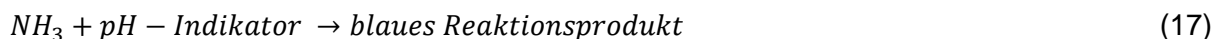


Abbildung 15: Gasprüfröhrchen

Das System beruht auf einer Farbreaktion innerhalb eines Indikators [54]. Dieser Indikator geht eine chemische Reaktion mit dem Gas ein, bis die Gaskomponente vollständig abreagiert ist. Die Reaktion wird durch Gleichung 17 beschrieben [60].



Am Röhrchen befindet sich eine Konzentrationsskala, die eine Aussage über den Konzentrationsbereich gibt. Je nach vorliegendem Konzentrationsbereich können unterschiedliche Gasprüfröhrchen eingesetzt werden. Für die Bestimmung des Konzentrationsbereichs am Schweinestall werden Röhrchen mit einem Bereich von 0 bis 100 ppm und 0 bis 30 ppm eingesetzt.

Für die Untersuchung der Ammoniakkonzentration werden Träger-Röhrchen und eine accuro-Pumpe der Firma Dräger Safety AG & Co. KGaA verwendet.

4.5 Andere Gassensoren

Für die Analyse anderer Gaskomponenten wie Stickoxiden, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff beim Betrieb eines Dieselmotors kamen unterschiedliche

Sensorarten zum Einsatz. Für die Messung von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid wird ein Infrarotsensor genutzt. Dabei werden die Gasmoleküle durch Infrarotstrahlung zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Es wird ein spezifischer Spektralbereich für ein bestimmtes Molekül ausgewählt. Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes kann die Konzentration der Gaskomponente ermittelt werden (Gleichung 18) [54].

$$I_c = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot c \cdot L} \quad (18)$$

I_c : Intensitätsänderung, I_0 : Anfangsintensität, α : Absorptionskoeffizient, c : Gaskonzentration, L : Küvettenlänge

Für die Bestimmung der Stickoxidkonzentration werden UV-Sensoren eingesetzt. Dabei erfolgt die Anregung der Moleküle durch Licht im UV-Bereich. Auch hier erfolgt die Ermittlung der Konzentration der Gasbestandteile durch das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gleichung 18) [54].

Für die Analyse der Sauerstoffkonzentration wird ein paramagnetischer Sauerstoffsensor eingesetzt. Sauerstoff hat paramagnetische Eigenschaften, das heißt es liegt ein permanentes magnetisches Dipolmoment vor. Mit Hilfe der Größe der magnetischen Suszeptibilität lässt sich die Sauerstoffkonzentration ermitteln [54].

4.6 Schwingungsspektroskopie

Zur Charakterisierung der Feststoffsubstanzen nach den Experimenten werden IR/Raman-Messungen vorgenommen. Diese Messmethode bietet eine schnelle Möglichkeit zur Ermittlung der Zusammensetzung des vorliegenden Stoffes.

Bei diesen Messverfahren werden Molekülschwingungen und Molekülrotationen durch Absorption von Strahlung im Infrarotbereich angeregt. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten die Molekülschwingungen bzw. Molekülrotation zu messen. Dies kann direkt als Absorption im Infrarot-Spektrum oder als Streuung im Raman-Spektrum erfolgen. Der IR-Bereich wird nach den Wellenlängen in drei einzelne Bereiche unterteilt [61]:

Nahes Infrarot (NIR): 15000-4000 cm⁻¹

Mittleres Infrarot (MIR): 4000-500 cm⁻¹

Fernes Infrarot (FIR): 500-80 cm⁻¹

Damit Schwingungen im Molekül auftreten können, müssen Bewegungsmöglichkeiten gegeben sein. Die Möglichkeiten werden mit Hilfe von Freiheitsgeraden beschrieben und

hängen ab von der Anzahl der Atome im Molekül (N). Für verschiedene Molekültypen gelten folgende Zusammenhänge (Formel 19 und 20) [62]:

$$3 \cdot N - 6 \rightarrow \text{für gewinkelte Moleküle} \quad (19)$$

$$3 \cdot N - 5 \rightarrow \text{für lineare Moleküle} \quad (20)$$

In Molekülen können verschiedene Schwingungstypen auftreten. Bei Valenzschwingungen werden die Bindungslängen verändert, bei Deformationsschwingungen werden die Bindungswinkel verändert und bei Torsionsschwingungen wird eine ganze Gruppe des Moleküls verdreht oder verdrillt. Im Falle der Valenzschwingungen muss das Symmetrieverhalten der Verbindungen beachtet werden. Es existieren symmetrische Schwingungen, bei denen keine Änderung der Molekülsymmetrie vorliegt, antisymmetrische Schwingungen, bei denen ein oder mehrere Symmetrieelemente wegfallen und entartete Schwingungen, die durch ihre Entartung in verschiedenen Raumrichtungen vorliegen können. Es sind nur die Schwingungen IR-aktiv, die eine Änderung des molekularen elektrischen Dipolmoments bewirken [61, 63]. Symmetrische Valenzschwingungen sind nicht IR-aktiv. Diese Schwingungen sind Raman-aktiv und können mittels Ramanspektroskopie charakterisiert werden. Raman-aktiv heißt, dass sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändert. Trifft Strahlung auf ein Molekül, so wird ein Teil der Strahlung gestreut (Abbildung 16)

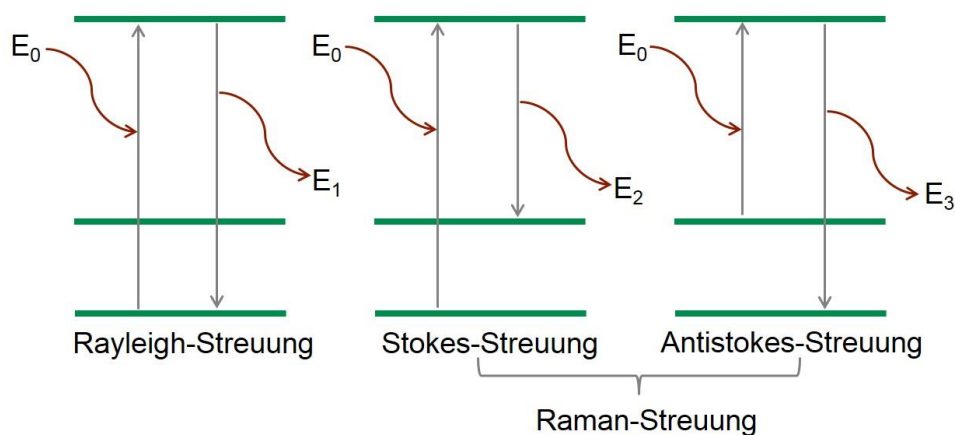


Abbildung 16: Raman-Streuung

Dabei wird zwischen elastischer Streuung, der Rayleigh-Streuung und inelastischer Streuung, die sich in Stokes-Streuung und Antistokes-Streuung aufteilt, unterschieden. Die Stokes-Streuungen werden auch als Raman-Streuung bezeichnet [63].

Für die Infrarot- und Raman-Messungen wird ein Bruker VERTEX 70V mit Raman Nd:Yag Laser (1064 nm) der Firma Bruker Optik GmbH verwendet. Des Weiteren wird ein Senterra Raman-Mikroskop (532 nm) der Firma Bruker Optik GmbH genutzt.

5 Reaktortypen

Im Verlauf dieser Arbeit werden unterschiedliche Reaktortypen für die Durchführung der Experimente eingesetzt. Je nach Schadstoff und Gaszusammensetzung sind andere Anforderungen an das Reaktorsystem zu beachten. Im Folgenden werden sowohl die Reaktoren für den Labormaßstab als auch der Reaktor für den Einsatz unter Bedingungen an einem Maststall vorgestellt.

5.1 Planarer Reaktor

Für eine Vielzahl von Experimenten wird ein Reaktor mit einem planaren Aufbau verwendet. Dieser besteht aus einer geerdeten Edelstahlplatte als Grundgerüst (200 mm x 115 mm) und einem keramischen Dielektrikum (130 mm x 50 mm x 14 mm). Der Aufbau kann der nachfolgenden Zeichnung (Abbildung 17) entnommen werden.

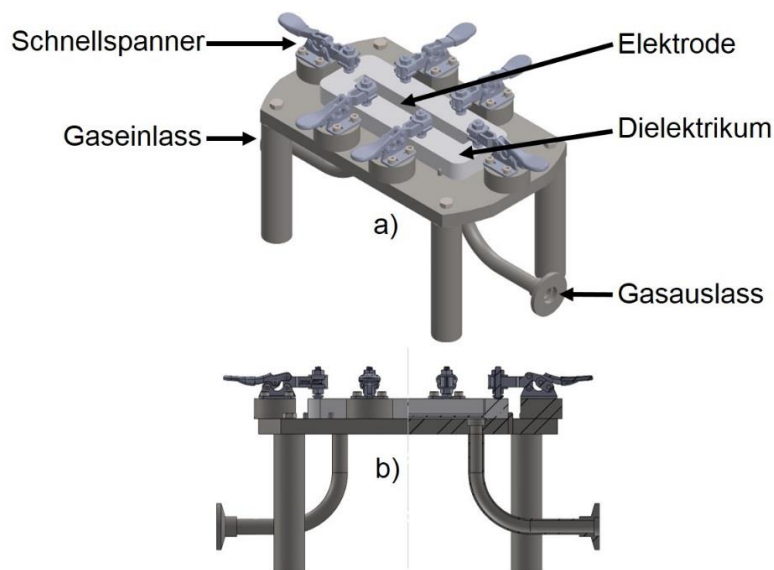


Abbildung 17: Aufbau des planaren Reaktors

In die Keramik aus Macor® ist die Hochspannungselektrode in Form eines Messingblocks eingelassen und befestigt und kontaktiert mit Silberleitlack. Das Dielektrikum kann mittels Schnellspannern und einem eingefügtem Dichtungsring gasdicht an dem Grundgerüst befestigt werden. Der Gasstrom wird durch den Gaseinlass in eine Rinne, die auch mit pulverförmigen Substraten versehen werden kann, geleitet bis er wieder durch den Gasauslass tritt. Die Reaktionszone im Reaktor weist ein Volumen von 1000 mm³ auf mit einer

Länge von 100 mm, einer Breite von 10 mm und einer Tiefe von 1 mm. Der Abstand der Elektroden liegt bei 1 mm und die dielektrische Barriere hat eine Dicke von 3 mm.

Ein planarer Reaktor dieser Bauform wird für unterschiedliche Experimente und für verschiedene Schadstoffe genutzt. Zum einen für Experimente, die nur mit einem Gas oder Gasgemisch durchgeführt werden und zum anderen für Experimente mit einem festen Substrat als Edukt im Reaktor. Dieses Pulverbett wird während des Plasmaprozesses umgesetzt und kann anschließend aus dem Reaktor entnommen und charakterisiert werden.

Die Strömungsverhältnisse innerhalb des Reaktors werden mit Hilfe der Software *ANSYS* simuliert. Abbildung 18 zeigt die Geschwindigkeiten des Gasstroms innerhalb des Reaktors mit einem Eingangsvolumenstrom von 1 L/min. Es ist zu erkennen, dass das Gas vor und nach der Plasmazone eine stabile Geschwindigkeit um 0,5 m/s aufweist. Beim Eintritt in die Plasmazone erhöht sich die Geschwindigkeit auf 2 m/s bis 3 m/s und verlangsamt sich dann im Bereich des Plasma auf um die 1,7 m/s. Beim Austritt aus der Plasmazone liegt die Geschwindigkeit um 1 m/s bis sie schließlich wieder den Eingangswert von um 0,5 m/s erreicht.

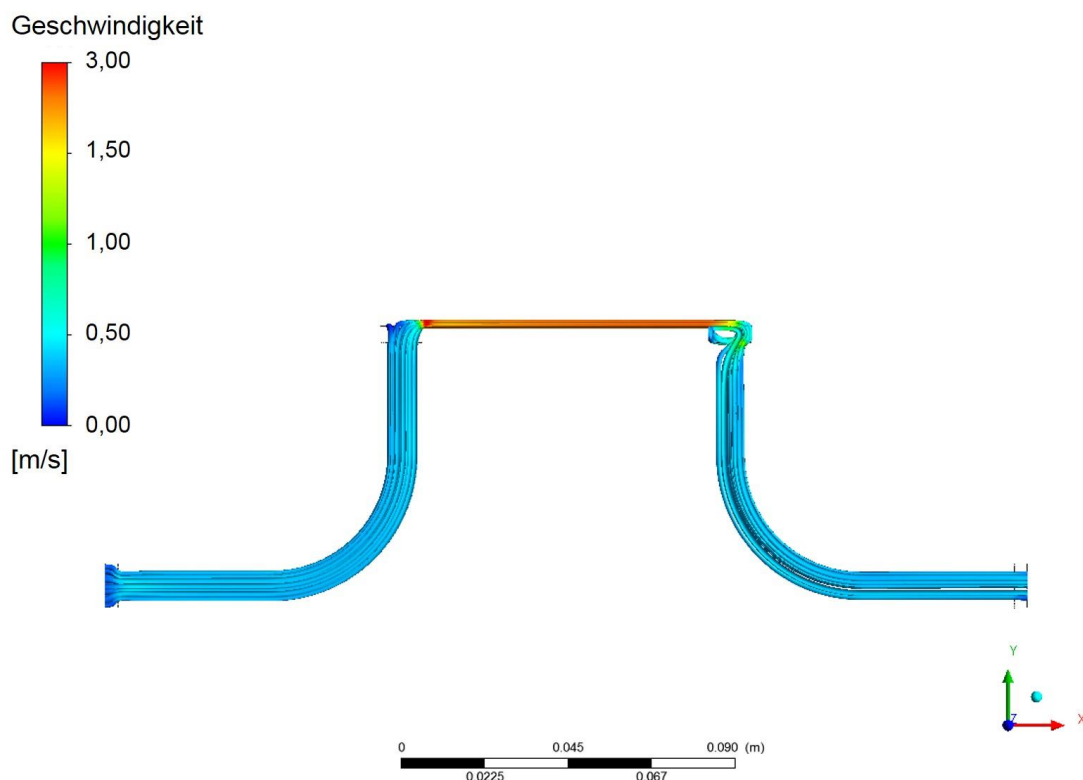


Abbildung 18: Simulation der Strömungsverhältnisse im planaren Reaktor

5.2 Expansionsreaktor

Der Expansionsreaktor besteht aus einem Topf mit einem Volumen von 0,844 L mit einer Höhe von 112 mm und einem Durchmesser von 98 mm. Auf diesen Topf wird eine Platte aufgesetzt, die mit einem Loch und einem Dichtungsring versehen ist. Auf diese Platte wird ein Keramikblock aus Macor® Keramik platziert. Der schematische Aufbau des Reaktors ist Abbildung 19 dargestellt.

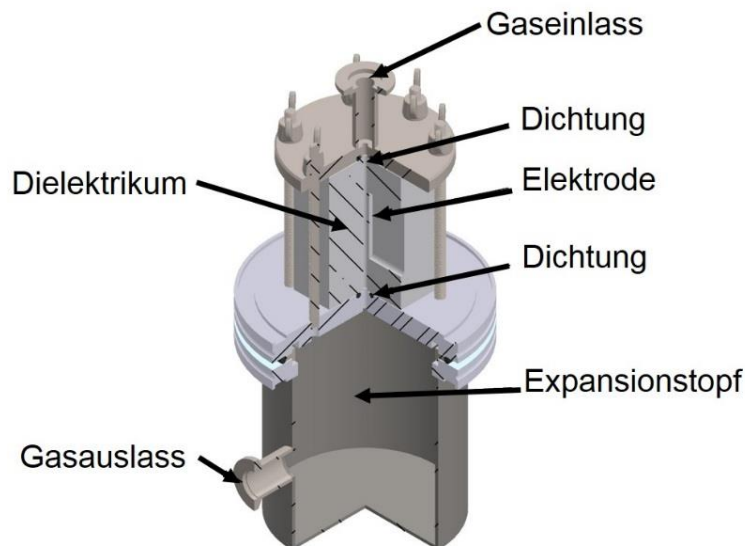


Abbildung 19: Aufbau des Expansionsreaktors

Der Keramikblock weist in der Mitte einen Kanal mit einer Länge von 77 mm und einem Durchmesser von 3 mm auf. Der Kanal wird bündig auf das Loch in der Platte gesetzt und bildet somit den Gaseintritt in den Expansionstopf. Auf den Keramikblock wird eine weitere Platte mit einem Gasanschluss und Dichtung gesetzt. Als Elektroden werden in die Keramik Rinnen eingearbeitet, die mit einem Messingblock, kontaktiert mit Silberleitlack, versehen werden. Die Plasmazone hat entsprechend der Größe der Messingblöcke eine Länge von 40 mm. Dabei liegt eine Elektrode auf Hochspannung und die andere auf Erdpotential.

Der Reaktor mit Expansionstopf wird für Experimente konstruiert, bei denen während der Plasmabehandlung im Gas Feststoffpartikel gebildet werden. Die Partikel sollen in der Plasmazone, in der das Gas mit hoher Geschwindigkeit durch den Kanal fließt, gebildet werden und anschließend in den Topf treffen. Am Eingang des Topfes soll das Gas verlangsamt werden und die Partikel auf dem Boden des Topfes gelangen. Es soll so gewährleistet werden, dass das Feststoffprodukt direkt aus der Reaktionszone entfernt wird und sich im Expansionstopf ansammelt.

Die Strömungsverhältnisse innerhalb des Reaktors werden mit Hilfe der Software *ANSYS* simuliert. Die Geschwindigkeiten des Gases innerhalb des Reaktors sind Abbildung 20 zu entnehmen. Grundlage der Simulation ist ein Eingangsvolumenstrom von 1 L/min.

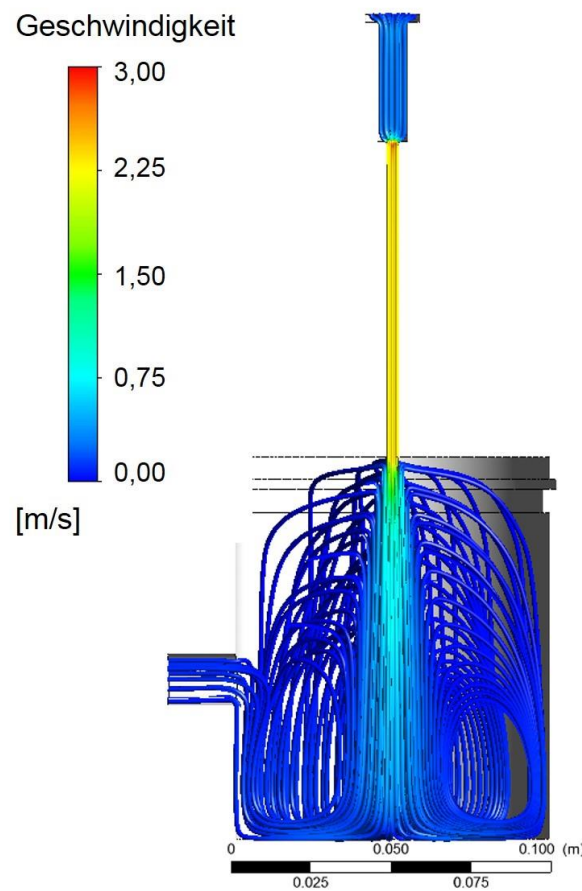


Abbildung 20: Simulation der Strömungsverhältnisse im Expansionsreaktor

Das Gas tritt mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/s in die Plasmazone und wird dort auf 2,5 bis 3 m/s beschleunigt. Wenn das Gas in den Expansionstopf tritt, hat es eine Geschwindigkeit von 1 bis 0,75 m/s. Mit dieser Geschwindigkeit trifft das Gas dann auf den Boden des Topfes und wird noch weiter verlangsamt auf um 0,2 m/s bis es schließlich durch Gasauslass strömt.

Werden Partikel mit in die Simulation integriert, so verändern sich die Strömungsverhältnisse (Abbildung 21) [64]. Die Geschwindigkeit in der Plasmazone ist 1,35 m/s und mit dieser Geschwindigkeit tritt das mit den Partikeln aus der Plasmazone in den Expansionstopf. Anders als bei einem reinen Gasgemisch bleibt die hohe Geschwindigkeit erhalten und erst beim Auftreffen auf den Boden des Expansionstopfs verlangsamt sich die Gasgeschwindigkeit auf erst 0,7 m/s und schließlich auf um 0,2 m/s. Es wird davon ausgegangen, dass ein großer Anteil der Partikel ausgetragen wird. Große Partikel werden mit hoher Wahrscheinlichkeit am Boden des Expansionsreaktors impaktiert. Kleiner Partikel können durch den Gasstrom ausgetragen werden. Da keine Partikelgrößenverteilung bestimmt wird, werden die großen

Partikel als repräsentativ für das Kollektiv angesehen, zumal diese auch den größten Anteil der Masse repräsentieren.

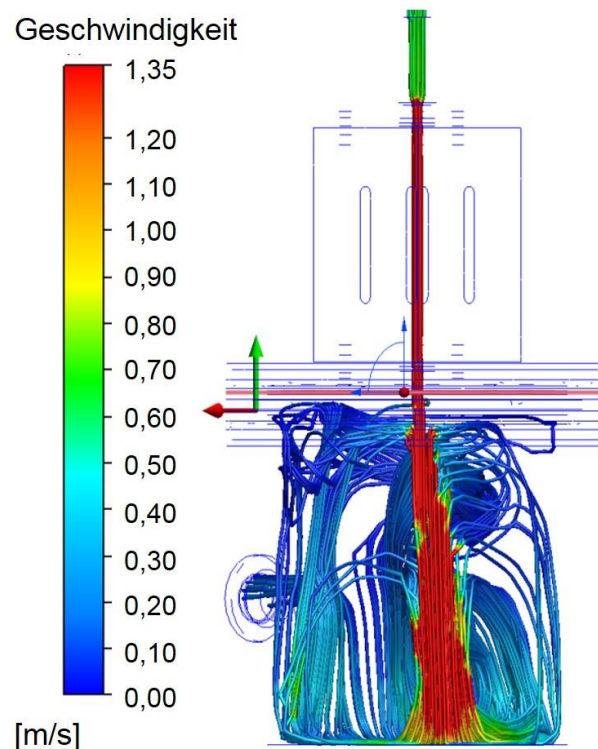


Abbildung 21: Simulation der Strömungsgeschwindigkeiten mit Partikeln im Expansionsreaktor

Durch diesen Reaktortyp ist es möglich gezielt die gebildeten Feststoffpartikel aus der Plasmazone im Reaktortopf zu sammeln und anschließend eine Charakterisierung des Feststoffes vorzunehmen.

5.3 Reaktorsystem für Betriebsbedingungen in der Schweinemast

Teil dieser vorliegenden Arbeit ist es, die Technologie der Plasmaabluftreinigung vom Labormaßstab zur Anwendung unter Betriebsbedingungen zu führen. Für den Betrieb im Umfeld außerhalb des Labors wird die Technologie an einem Schweinestall im Bereich der Intensivtierhaltung erprobt. Für die Experimente wird eine mobile Plasmaanlage in einem Anhänger konstruiert. In diesen Anhänger werden sowohl die Plasmavorrichtung mit Elektronik, Steuergerät sowie der Reaktorstack und die notwendige Analytik integriert. Die Analytik bestand aus dem *NH₃-Stable* Messkonzept der Firma *ExTox Gasmess-Systeme GmbH* (siehe Kapitel 4.3) für die Analyse der Ammoniakkonzentration und einem Dräger-Sensor *MSI EM200plus* der Firma *Dräger MSI GmbH* für die Analyse der Stickoxidkonzentration.

Mit Hilfe eines Lüfters mit einem maximalen Volumenstrom von 240 m³/h, der in sechs Abstufungen regelbar ist, können unterschiedliche Volumenströme untersucht werden. Die Geschwindigkeiten der Stallluft werden mit Hilfe eines Luftgeschwindigkeitsmessers der Firma *Trotec GmbH & Co. KG* im Rohr ermittelt. Der jeweilige Volumenstrom ergibt sich nach Formel 21.

$$\dot{V} = v \cdot A \quad (21)$$

Mit: \dot{V} : Volumenstrom [m³/h], v : Geschwindigkeit [m/s], A : Rohrquerschnittsfläche [m²]

Die Bestimmung der Abluftgeschwindigkeit erfolgt im Rohr nach dem Reaktor mit einem Durchmesser von 200 mm. In Tabelle 3 sind die Geschwindigkeiten und Volumenströme im Rohr zusammengefasst.

Tabelle 3: Geschwindigkeiten und Volumenströme im Rohr der mobilen Plasmareinigungsanlage

Lüfterstufe	Geschwindigkeit	Volumenstrom
	[m/s]	[m ³ /h]
1	0,3	33,9
2	0,4	45,2
3	0,6	67,8
4	0,9	101,7
5	1,2	135,6
6	1,4	158,3

Die Stallluft wird durch diesen Lüfter über ein Rohr bis zum Lüfter mit der Länge von 820 mm und einem Durchmesser von 110 mm und einem Rohr von 720 mm Länge und 110 mm Durchmesser nach dem Lüfter in den Reaktorbereich geführt.

Der Reaktorbereich im Anhänger besteht aus einem Reaktorstack, der sich aus fünf bzw. sechs Edelstahlplatten als passive Elektroden und vier bzw. fünf Leiterplatten als Hochspannungselektroden inklusive Dielektrikum alternierend zusammensetzt. Die Leiterplatten bestehen aus Glasgewebe und Epoxidharz als Basismaterial (dielektrisches Material) mit einer Kupferauflage (Elektrodenmaterial) von 35 µm im Inneren. Die Leiterplatte insgesamt weist eine Stärke von 3 mm auf. Die Leiterplatten haben fünf Kupferbahnen mit einer Breite von 10 mm. Es können somit fünf Plasmazonen bzw. Ebenen betrieben werden.

Während des Plasmabetriebs muss ein Luftstrom zur Kühlung der Platten gegeben sein. Andernfalls kommt es zur Bildung einer weißen, kristallinen Substanz auf der

Elektrodenoberfläche. Dieses Phänomen ist in Abbildung 22 (Ablagerung auf der Elektrode mit Rahmen markiert) und Abbildung 23 (Mikroskopaufnahmen) zu sehen.



Abbildung 22: Elektrode mit weißen Ablagerungen nach dem Plasmabetrieb ohne Luftstrom

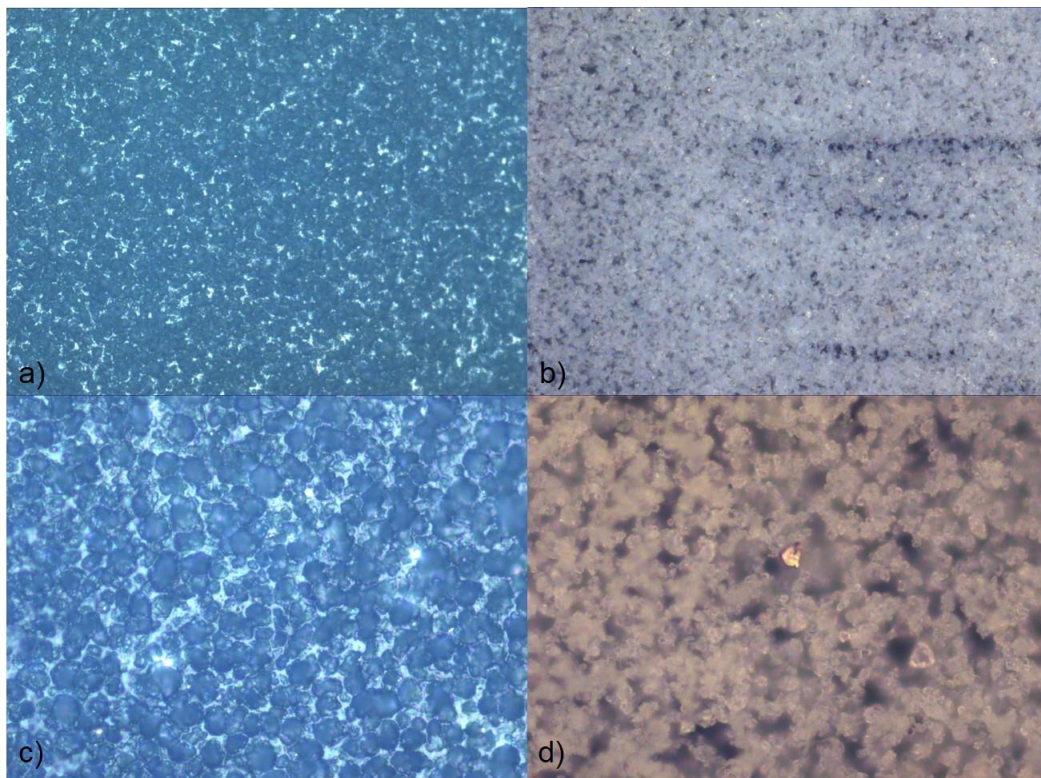


Abbildung 23: Mikroskopaufnahmen der Elektrode in 20-facher Vergrößerung (a), mit der weißen Ablagerung in 20-facher Vergrößerung (b), in 50-facher Vergrößerung (c) und die weiße Ablagerung in 50-facher Vergrößerung (d)

Der weiße, kristalline Feststoff auf der Oberfläche wird IR-spektroskopisch untersucht, um eine Aussage über die Zusammensetzung des Feststoffes zu erhalten. Bekannt ist, dass Aluminiumsalze bei der Leiterplattenherstellung als Zuschlagsstoff eingesetzt werden, um zum Beispiel die Temperaturbeständigkeit zu verbessern [65]. Aus diesem Grund werden als mögliche Referenz Aluminiumsalze herangezogen und mit dem Spektrum der unbekannten Feststoffsubstanz verglichen. Die IR-Messergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt. Zu sehen sind das IR-Spektrum der weißen Ablagerung (schwarz) und eine Referenz (rot). Es

handelt sich bei der weißen Substanz um Aluminiumhydroxid. Es sind die typischen IR-Banden von Aluminiumhydroxid zu erkennen.

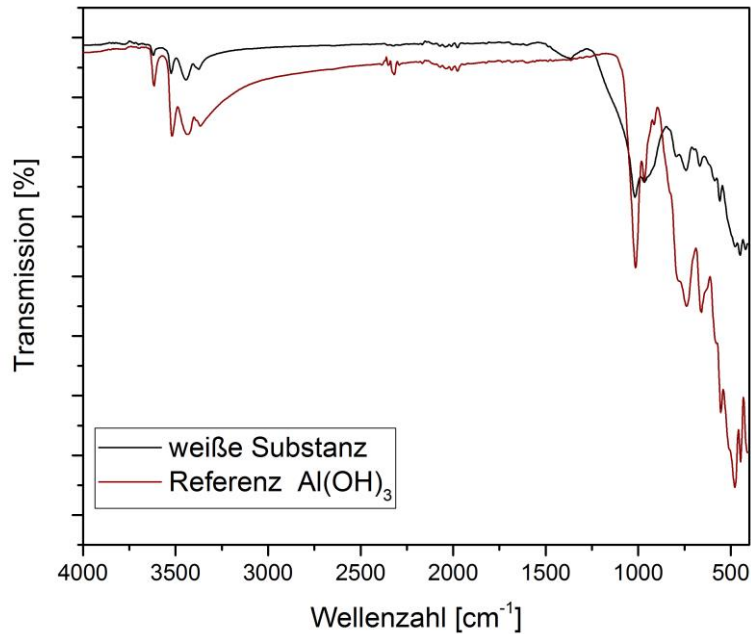


Abbildung 24: IR-Spektrum der weißen Ablagerung auf der Elektrode (schwarz) mit Referenzspektrum Al(OH)₃ (rot gestrichelt)

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die auftretenden IR Schwingungen mit der jeweiligen Zuordnung.

Tabelle 4: Zuordnung der IR-Banden von Aluminiumhydroxid [66, 67, 68]

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
3620 (m)	ν_s (O-H)
3519 (s)	ν_s (O-H)
3430 (s)	ν_{as} (O-H)
3363 (m)	ν Al-O-H
2320 (w)	ν Al-OH ₂
1016 (s)	δ O-H
964 (m)	δ O-H
788 (m)	ν Al-O
738 (s)	ν Al-O-H
655 (w)	δ Al-O-Al
553 (m)	δ Al-O-Al
514 (w)	δ Al-O
480 (w)	δ Al-O

Abbildung 25 zeigt den Aufbau eines Reaktorstacks. Abbildung 25 a zeigt den zusammengesetzten Reaktorstack und b zur besseren Veranschaulichung den Stack auseinander gezogen.

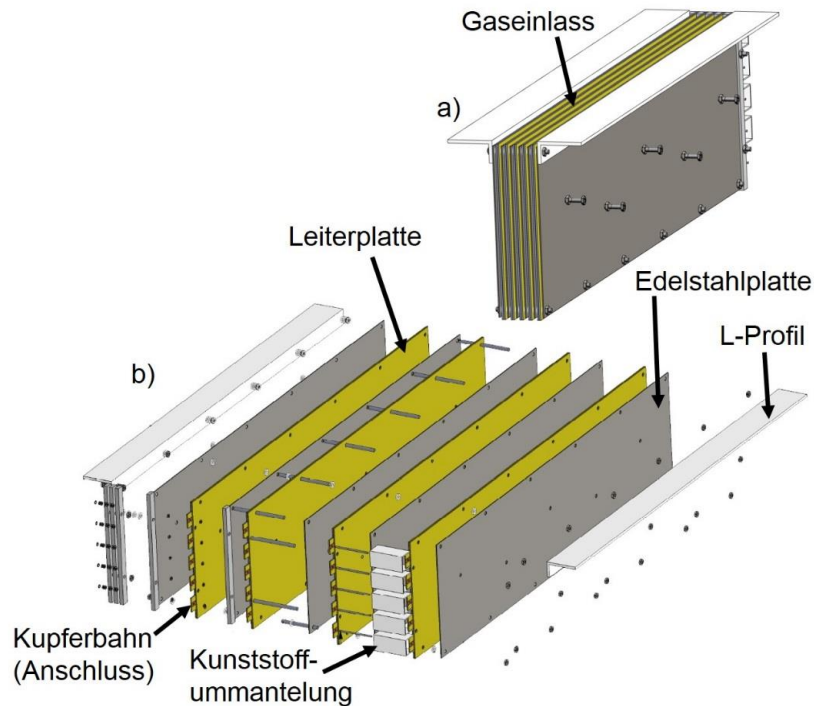


Abbildung 25: Aufbau des Reaktorstacks im Anhänger

Es resultieren acht bzw. zehn Gasspalte als Plasmazone. Die gesamte Länge des Reaktors beträgt 585 mm mit einem Abstand der einzelnen Platten von 2 mm. Der Reaktorstack wird durch M4 Gewindestangen mit M4 Muttern verteilt über die Fläche zwischen den Kupferbahnen zusammengehalten und der Abstand somit auf 2 mm fixiert. Die Kontaktierung der Hochspannung an den Kupferbahnen wird über M2 Gewindestangen realisiert.

Nach der Reaktorzone wird der Gasstrom durch ein Rohr mit der Länge von 1060 mm und einem Durchmesser von 200 mm aus dem Anhänger geleitet.

Der Aufbau des mobilen Plasmareinigungssystems ist in Abbildung 26 veranschaulicht. Im beschriebenen Aufbau des Reaktorssystems können folgende Gegebenheiten aus Tabelle 5 während der Experimente vorliegen. Die Geschwindigkeiten im Plasmaspalt ergeben sich aus den gegebenen Volumenströmen und der Reaktoreintrittsfläche. Es liegt eine maximale Durchströmgeschwindigkeit bei Lüfterstufe 6 von 4,7 m/s bei acht Spalten bzw. 3,8 m/s bei zehn Spalten vor.

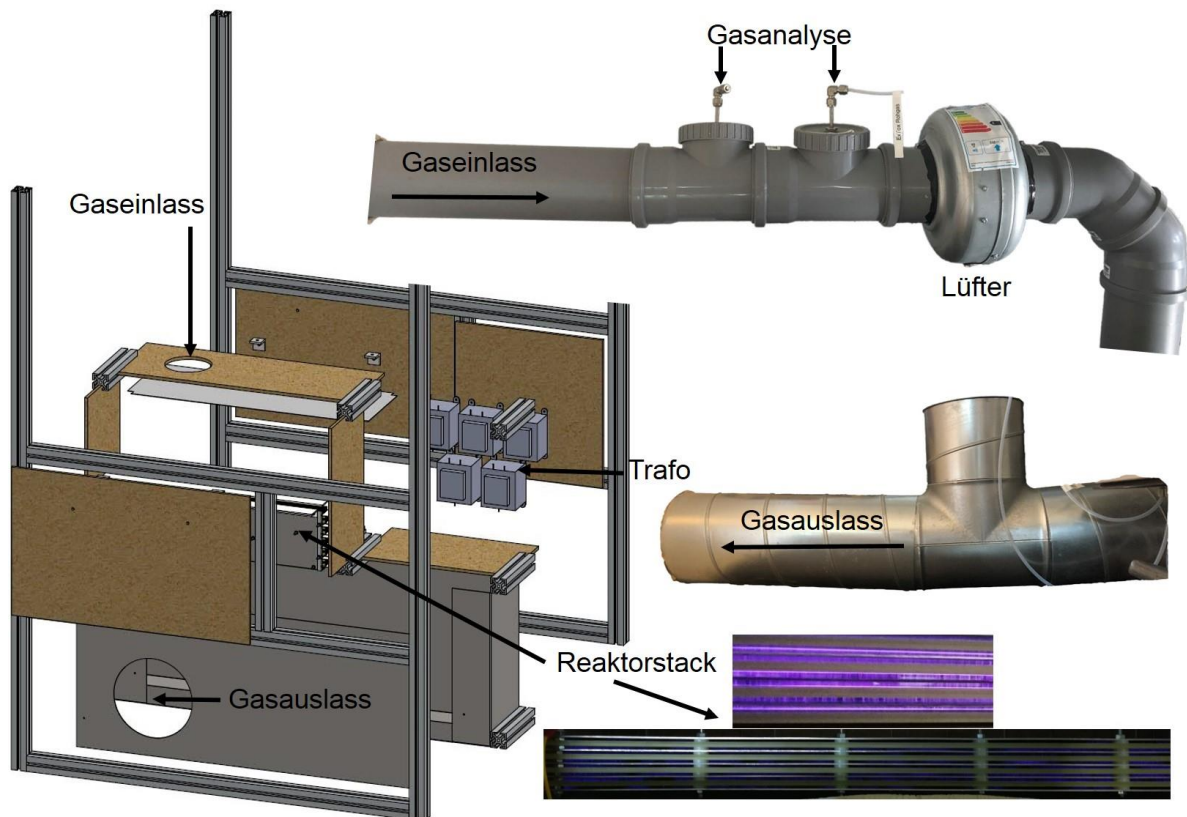


Abbildung 26: Schematischer Aufbau des mobilen Reinigungssystems (Anhängers)

Tabelle 5: Gegebenheiten in der mobilen Plasmareinigungsanlage

Anzahl Spalte		8	10
Spalllänge	[mm]	585	585
Spaltbreite	[mm]	2	2
Rohrquerschnittsfläche	[m ²]	0,314	0,314
Reaktoreintrittsfläche	[m ²]	0,00936	0,01170
Geschwindigkeit im Spalt Stufe 1	[m/s]	1,0	0,8
Stufe 2	[m/s]	1,3	1,1
Stufe 3	[m/s]	2,0	1,6
Stufe 4	[m/s]	3,0	2,4
Stufe 5	[m/s]	4,0	3,2
Stufe 6	[m/s]	4,7	3,8

Die Geschwindigkeit des Gases innerhalb der Plasmazonen ist relevant für die Effizienz der Plasmabehandlung und wird zu einem späteren Zeitpunkt der vorliegenden Dissertation behandelt.

6 Elektronik

Während dieser Arbeit werden unterschiedliche Elektroniksysteme zur Erzeugung des Plasmas verwendet. Zum einen werden kommerziell erwerbliche alternierende Hochspannungsimpulsgeneratoren des *Ingenieurbüros Dr. Jürgen Klein* des Typs S/N 040-3 und S/N 040-7 mit einer Pulsdauer von $0,6\ \mu\text{s}$, einem Frequenzbereich von 0 bis 30 kHz und einem Spannungsbereich von 0 bis 20 kV eingesetzt.

Des Weiteren erfolgte während der Projektlaufzeit des Projektes *PlasmaGreen*, gefördert vom Bundes Wirtschaftsministerium (BMWi) mit dem Förderkennzeichen 03EFHNI056, eine Entwicklung von Elektronik zur Erzeugung eines dielektrisch behinderten Plasmas. Der Strom/Spannungsverlauf dieser Elektronik ist in Abbildung 27 nachzuvollziehen.

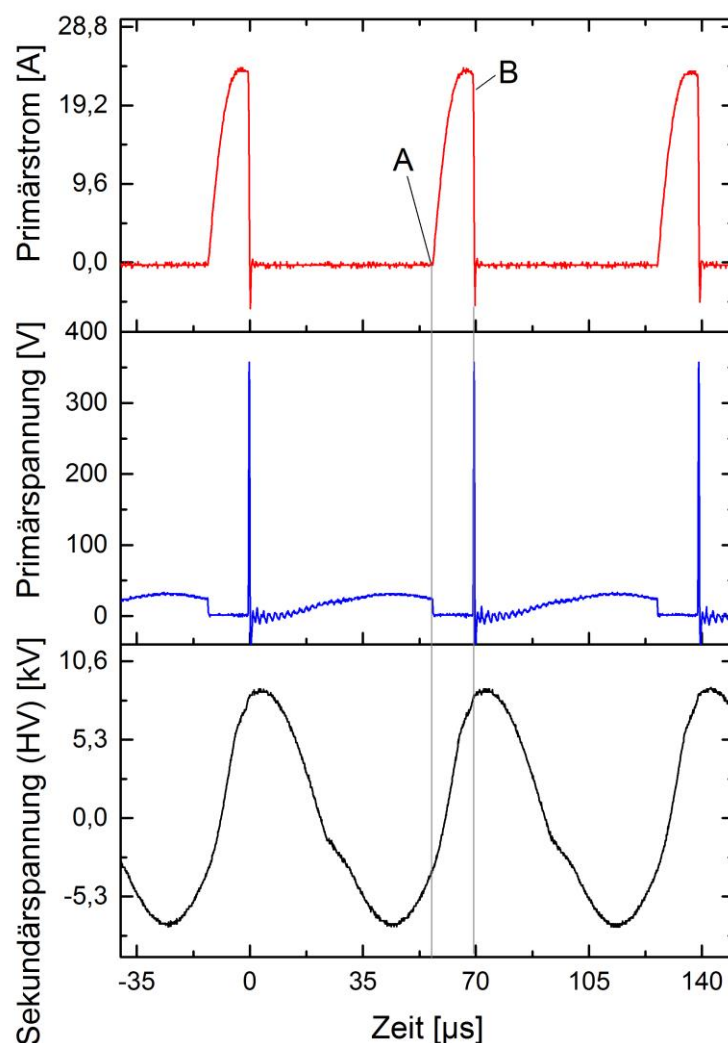


Abbildung 27: Strom/Spannungsverlauf bei Verwendung der PlasmaGreen Elektronik

Dargestellt sind der Primärstrom in A, die Primärspannung in V und die Sekundärspannung in kV (Hochspannungsseite) gegen die Zeit in μs . Zum Zeitpunkt A fließt durch die Spule des Transformators ein bestimmter Strom. Zum Zeitpunkt B erfolgt die Schaltung der Spule auf Massepotential und das elektrische Feld bricht zusammen. Daraus folgt ein Zündimpuls, was zu der scharfen Spitze der Primärspannung führt. Die Zeit zwischen A und B beschreibt den sogenannten Duty Cycle und somit die Pulsbreite. Die Sekundärspannung ist die Spannung, die im System (Schwingkreis aus Spule, Trafo und Reaktor) anliegt. Es ist zu erkennen, dass das Plasma mit einer Spannung von um 10 kV betrieben wird.

Durch die *PlasmaGreen* Elektronik ist es möglich ein vielseitiges Parameterfeld zu generieren. Es kann eine Variation der Frequenz, des Duty Cycles, der Spannung und der Stromgrenze vorgenommen werden. Im Verlauf des Projektes wird die Elektronik weiterentwickelt und eine andere Art von Netzteil eingesetzt, dieses Netzteil gibt eine konstante Eingangsspannung vor. Es kann weiterhin die Frequenz und der Duty Cycle variiert werden. Dieses Elektroniksystem findet Einsatz bei den Experimenten am Schweinemaststall, die in Kapitel 7.2 beschrieben werden.

Die *PlasmaGreen* Elektronik hat sich während der Projektlaufzeit stetig weiter entwickelt und in diesem Rahmen soll nicht auf die Veränderungen und Erneuerung im Detail eingegangen werden.

7 Experimentelle Arbeiten

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Es erfolgt die Übersicht über die durchgeführten Experimente und die dazugehörige Auswertung und Interpretation der Ergebnisse. Für die Durchführung der Experimente wird auf verschiedene, der bereits in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten, Reaktoren zurückgegriffen. Welcher Reaktor zum Einsatz kommt, wird in den jeweiligen Beschreibungen der Durchführungen genannt. Für die Experimente im Labormaßstab wird ein System konstruiert und aufgebaut, das mit Hilfe von Gasdurchflussreglern (MFC²) der Firma *Vögtlin Instruments GmbH* der red-y smart Serie eine gezielte Mischung von Gasen mit definierten Volumenstrom ermöglicht (Abbildung 28). Die Gasmischungen werden durch den Plasmareaktor geführt und gelangen schließlich zur Gasanalytik, die im Labormaßstab aus einem Quadrupolmassenspektrometer, einem Photoakustischen Sensor oder einer Kombination aus diesen beiden besteht.

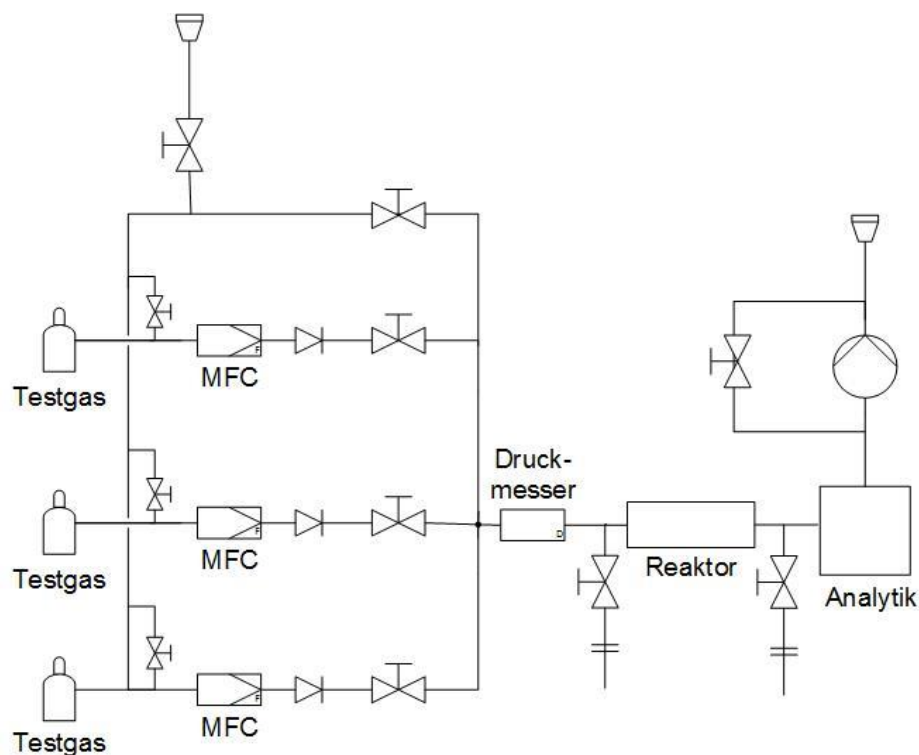


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Laboraufbaus

7.1 Schwefelhaltige Gase

In diesem Kapitel wird die Plasmabehandlung von verschiedenen schwefelhaltigen Gasen betrachtet. Hierbei erfolgt die Betrachtung insbesondere von Schwefelwasserstoff,

² MFC: Mass flow controller

Schwefeldioxid und Propanthialoxid als Beispiel für schwefelhaltige organische Verbindungen (Reizstoff der Zwiebel). Jeder Schadstoff weist einen anderen Reaktionsmechanismus im Plasma auf und wird auf unterschiedliche Weise experimentell behandelt. Dabei kommen unterschiedliche Reaktoren und Reaktionsprinzipien zum Einsatz. Bei der Behandlung von schwefelhaltigen Gasen werden die Grundlagen der Entschwefelung und die technische Machbarkeit im Labormaßstab untersucht.

7.1.1 Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff als Schadstoff wird in diesem Fall mit dem Hintergrund der Entschwefelung von Biogas untersucht. Es werden folglich Gaszusammensetzungen gewählt, die einem Biogas nachempfunden sind (Methan und Kohlenstoffdioxid).

Zunächst werden die Auswirkungen des Plasmas auf ein Gasgemisch ohne Schadstoff betrachtet, da die Hauptbestandteile des Biogases durch die Entschwefelungsmethode nicht beeinträchtigt werden dürfen. Für die Evaluierung wird mit Hilfe von Gasdurchflussreglern die Zusammensetzung des Gases variiert. Es werden zehn unterschiedliche Gaszusammensetzungen von Kohlenstoffdioxid und Methan untersucht. Für die Durchführung der Experimente dieser Art wird der planare Reaktor eingesetzt. Die Erzeugung des Plasmas wird mit der Elektronik des *Ingenieurbüros Dr. Jürgen Klein* realisiert. Es erfolgt die Analyse des Gases vor, während und nach der Plasmabehandlung bei zwei unterschiedlichen Plasmaeinstellungen 11,333 kV mit 1,8 kHz und 11,333 kV mit 10 kHz. Für die Analyse des Gases wird eine Biogasanalytik basierend auf elektrochemischen Sensoren verwendet. Die detaillierten Gaszusammensetzungen und Messergebnisse sind Tabelle II und III des Anhangs zu entnehmen. Zur Veranschaulichung der Messungen sind in Abbildung 29 als Beispiel die Ergebnisse der Experimente mit 11,333 kV und 10 kHz gezeigt.

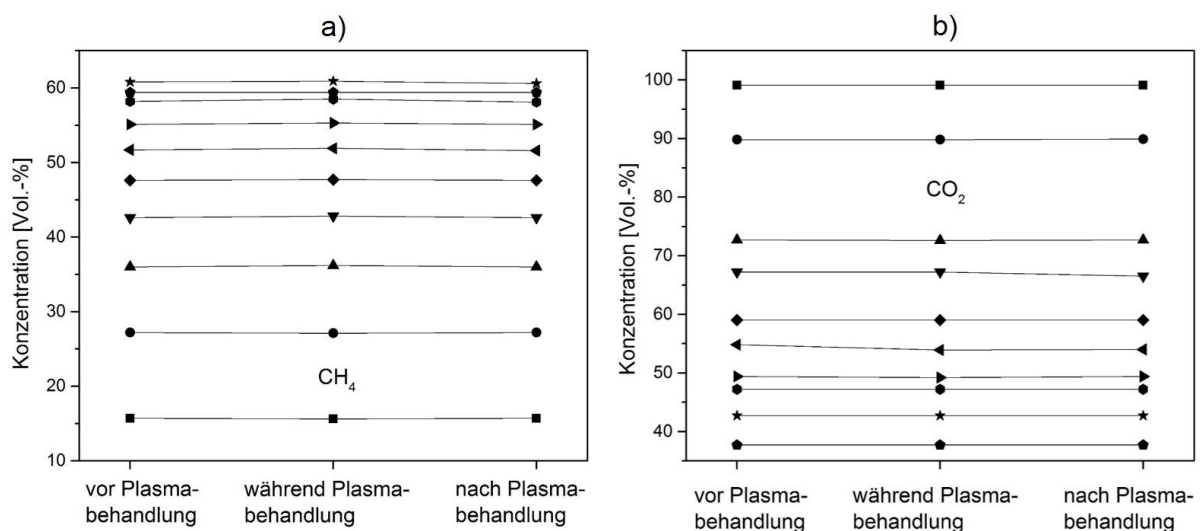


Abbildung 29: Verhalten des Gasgemisches CH_4/CO_2 im Plasma bei 11,333 kV und 10 kHz

Dargestellt sind die Konzentrationen von Methan (a) und Kohlenstoffdioxid (b) im Gemisch vor, während und nach der Plasmabehandlung für 11,333 kV und 10 kHz. Für die Plasmaeinstellung von 11,333 kV und 1,8 kHz sehen die Ergebnisse identisch aus. Aus Abbildung 29 ist ersichtlich, dass die Plasmabehandlung keine Einwirkung auf die Hauptbestandteile des Biogases hat. Die Bindungsenergien von C-H mit 4,3 eV und C=O mit 7,3 eV [61] liegen also oberhalb der Energie, die das Plasma liefert. Die Konzentrationen von Methan und Kohlenstoffdioxid nehmen daher weder zu noch ab. Folglich ist die Methode der Plasmaentschwefelung für den speziellen Anwendungsfall des Biogases einsetzbar, da es nicht zu einer Beeinträchtigung des Energieträgers Methan kommen darf.

Aufgrund dieser Ergebnisse wird ein Gasgemisch aus Methan und Kohlenstoffdioxid im Verhältnis 1:1 mit jeweils 50 Vol. % mit einer Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 100 ppm (Firma *Westfalen AG*) genutzt, um Experimente unter typischen Biogasbedingungen durchzuführen. Der Volumenstrom wird während der Experimente bei 3,12 Ln/min gehalten.

Tabelle 6: Messergebnisse des Biogasgemisches (Reduktion Schwefelwasserstoff und Bildung Methan) bei 3,12 Ln/min im planaren Reaktor

Volumenstrom [Ln/min]		3,12	
Spannung	Frequenz	Reduktion H ₂ S	Bildung CH ₄
[kV]	[kHz]	[%]	[%]
6	1,8	-10,6	0,2
	5	-18,6	0,4
	10	-24,9	0,7
	15	-28,6	0,5
	20	-31,2	0,9
8	1,8	-14,9	0,5
	5	-22,6	0,5
	10	-29,5	0,5
	15	-33,1	0,9
	20	-35,2	1,6
10	1,8	-18,7	0,4
	5	-27,4	0,9
	10	-34,1	1,4
	15	-37,8	1,4
	20	-39,1	2,1
11,33	1,8	-22,0	0,4
	5	-31,0	0,7
	10	-37,9	1,3
	15	-40,1	1,8
	20	-41,4	2,3

Im Verlauf der Experimente erfolgt die Analyse der Konzentrationen von Methan und Schwefelwasserstoff während der Plasmabehandlung (*Ingenieurbüro Dr. Jürgen Klein*) im planaren Reaktor. Tabelle 6 fasst die Variation der Plasmaparameter und die Ergebnisse des Experimentes zusammen. Aus Tabelle 6 ist ersichtlich, dass die Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration im Plasma mit steigender Spannung und Frequenz zunimmt. Die Zunahme der Methankonzentration nimmt ebenfalls mit steigender Spannung und Frequenz zu. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse sind die Reduktion der Schwefelwasserstoffkonzentration in % und die Zunahme der Methankonzentration, ebenfalls in %, gegen die Frequenz in kHz in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt.

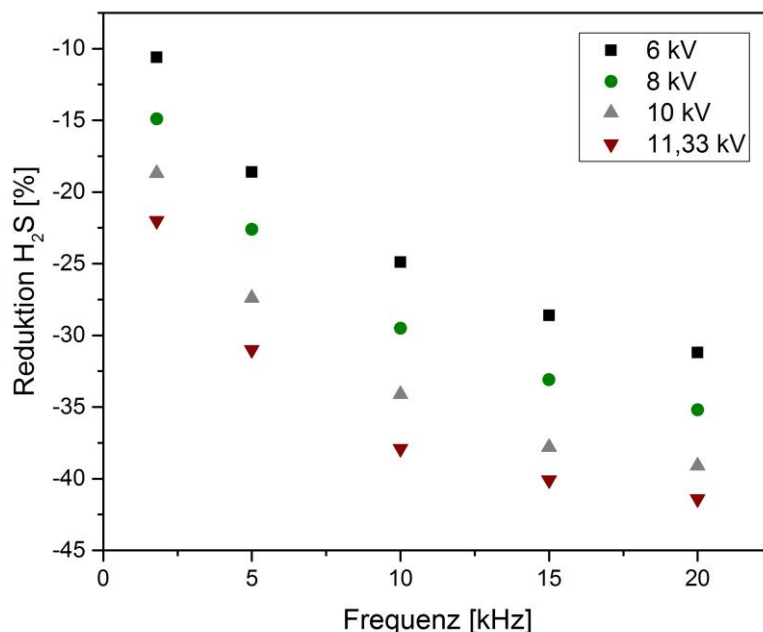


Abbildung 30: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration bei 3,12 L/min und Variation der Plasmaparameter im planaren Reaktor

Abbildung 30 zeigt die Abhängigkeit der Entschwefelung von den Parametern Spannung und Frequenz, dabei zeigt sich ein exponentieller Verlauf für die Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration. Es wird eine Entschwefelung von maximal 41,4 % bei 20 kHz und 11,33 kV erreicht. Eine weitere Erhöhung von Spannung und Frequenz ist aufgrund der Reaktorgeometrie nicht möglich. Die weitere Erhöhung von Spannung und Frequenz führt vermehrt zu Entladungen außerhalb der Plasmazone von der Hochspannungselektrode hin zur Fixierung der Keramik.

Abbildung 31 zeigt die Abhängigkeit der Zunahme des Methangehalts von den Plasmaparametern Spannung und Frequenz während der Plasmabehandlung. Die maximale Erhöhung des Methananteils liegt bei 2,3 % bei einer Spannung von 11,33 kV und einer

Frequenz von 20 kHz. Der Anstieg der Methankonzentration folgt keinem strukturierten Verlauf. Lediglich die Methanzunahme bei einer Spannung von 11,33 kV zeigt einen nahezu linearen Anstieg.

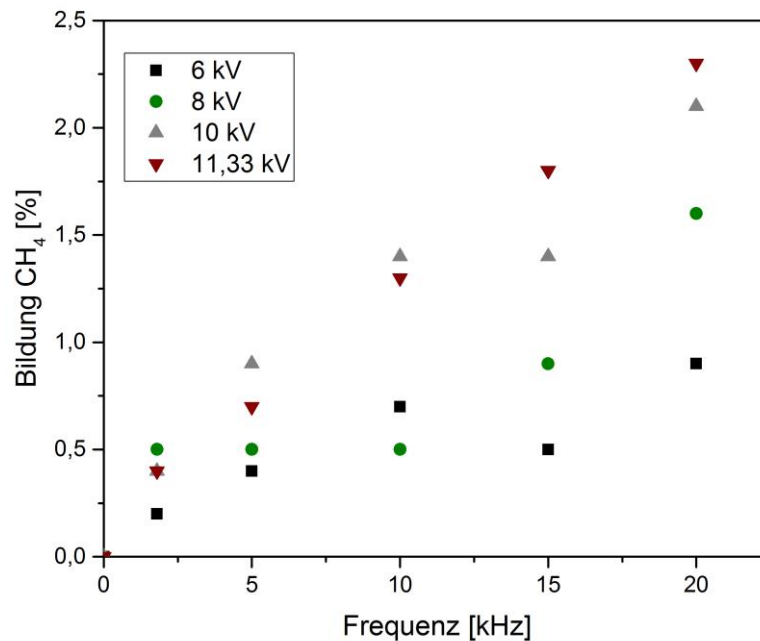


Abbildung 31: Zunahme der Methankonzentration bei 3,12 Ln/min und Variation der Plasmaparameter im planaren Reaktor

Durch die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs nach Gleichungen 5 bis 8 in Kapitel 3 bildet sich Wasserstoff. Der erzeugte Wasserstoff kann für die Bildung des zusätzlichen Methananteils verantwortlich sein. Durch verfügbaren Kohlenstoff aus der Umgebung oder durch kleine Schwankungen des Kohlenstoffdioxidgehalts kann diese Reaktion begünstigt werden. Diese Beobachtung ist bereits in anderen Arbeiten [69] mit einer anderen Gasanalytik (Quadrupolmassenspektrometrie) aufgezeigt und kann somit belegt werden.

Für die weiteren Untersuchungen wird die Spannung mit den besten Ergebnissen gewählt und es erfolgt die Variation der Frequenz und des Volumenstroms. Durch die Variation des Volumenstroms können unterschiedliche Verweilzeiten des Gases in der Plasmazone untersucht werden. Des Weiteren beeinflusst der Volumenstrom auch die Plasmaqualität und es kann zum Beispiel durch Kühlung zu einer Änderung der Reaktion kommen. Tabelle 7 fasst die Parametervariation und die Messergebnisse für die Reduktion des Schwefelwasserstoffanteils und die Bildung von Methan zusammen.

Tabelle 7: Messergebnisse des Biogasgemisches (Reduktion Schwefelwasserstoff und Bildung Methan) bei Variation des Volumenstromes

Spannung [kV]		11,33	
Volumenstrom	Frequenz	Reduktion H ₂ S	Bildung CH ₄
[Ln/min]	[kHz]	[%]	[%]
1,56	1,8	-32,6	0,4
	5	-	-
	10	-49,8	1,8
	15	-50,0	3,2
	20	-50,0	4,6
3,12	1,8	-22,0	0,4
	5	-31,0	0,7
	10	-37,9	1,3
	15	-40,1	1,8
	20	-41,4	2,3
6,25	1,8	-18,5	0,4
	5	-	-
	10	-31,5	0,7
	15	-	-
	20	-36,3	1,4

Zur Veranschaulichung der Messergebnisse sind diese in Abbildung 32 (Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration in % gegen die Frequenz in kHz) und Abbildung 33 (Zunahme der Methankonzentration in % gegen die Frequenz in kHz) grafisch dargestellt. Es ist in Abbildung 32 zu erkennen, dass auch hier bei der Variation des Volumenstroms und bei konstanter Spannung ein exponentieller Verlauf der Entschwefelung vorliegt. Die effektivste Entschwefelung (- 50 %) liegt bei einem Volumenstrom von 1,56 Ln/min und der höchsten Frequenz von 20 kHz vor. Auch die Zunahme der Methankonzentration ist bei Variation des Volumenstroms zu beobachten. Die größte Zunahme des Methananteils liegt bei einer Frequenz von 20 kHz und einem Volumenstrom von 1,56 Ln/min vor. Der Anstieg der Methankonzentration hat einen nahezu linearen Verlauf. Je höher der Volumenstrom ist, desto geringer ist die Steigung des Anstiegs.

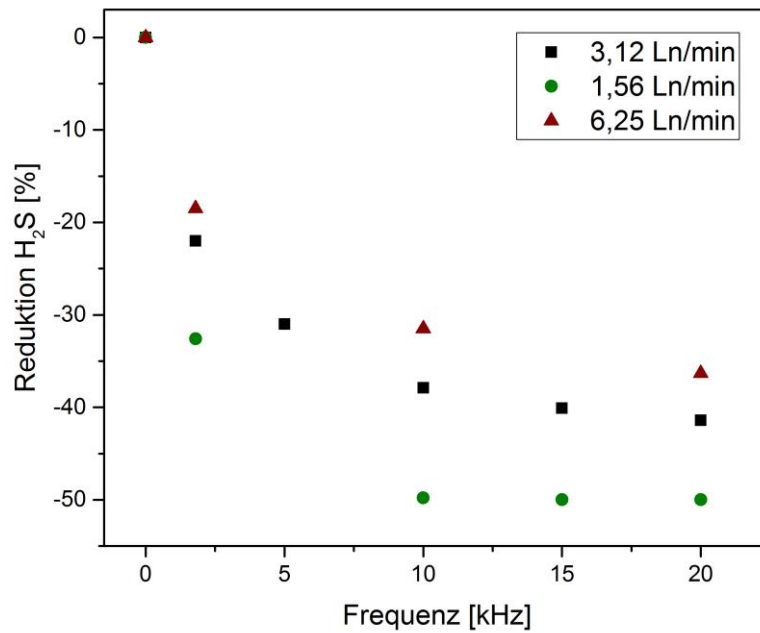


Abbildung 32: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration bei 11,33 kV und Variation der Frequenz und des Volumenstroms im planaren Reaktor

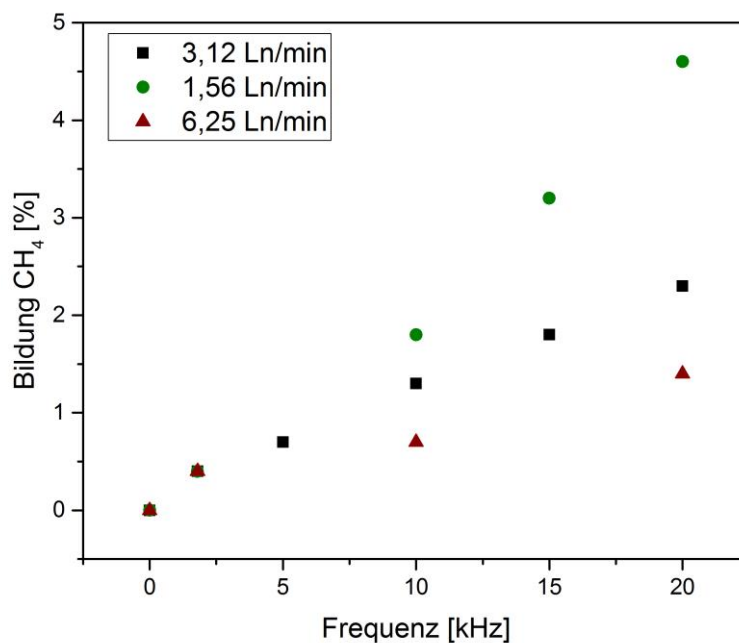


Abbildung 33: Zunahme der Methankonzentration bei 11,33 kV und Variation der Frequenz und des Volumenstroms im planaren Reaktor

Während der Plasmabehandlung im planaren Reaktor bei unterschiedlichen Volumenströmen und Frequenzen hat das Gasgemisch unterschiedliche Verweilzeiten in der Plasmazone. Für

diesen Zusammenhang wird die Größe der Plasmapulse pro Reaktorfüllung eingeführt. Bei gegebenem Volumenstrom erfährt das Gasgemisch eine bestimmte Anzahl an Plasmapulsen. Die Pulsanzahl ist abhängig von der Größe bzw. dem Volumen der Plasmazone und der Frequenz. Diese Plasmapulse pro Reaktorfüllung lassen sich mit Hilfe der Durchflusszeit bzw. der Verweilzeit, die sich aus dem Reaktorvolumen und dem Volumenstrom bestimmen lässt (Formel 22) und der Frequenz (Formel 23), berechnen.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (22)$$

$$PpR = f \cdot \tau \quad (23)$$

Mit τ : Verweilzeit [s], V : Reaktorvolumen [m³], \dot{V} : Volumenstrom [m³/h], f : Frequenz [s⁻¹], PpR: Pulse pro Reaktorfüllung []

Es erfolgt die Betrachtung der Reduktion der Schwefelwasserstoffkonzentration und der Zunahme der Methankonzentration in Prozent gegen die Anzahl von Pulsen pro Reaktorfüllung (PpR).

Tabelle 8 fasst die berechneten Pulse pro Reaktorfüllung bei unterschiedlichen Frequenzen und Volumenströmen beim planaren Reaktor zusammen.

Tabelle 8: Pulse pro Reaktorfüllung im planaren Reaktor

Frequenz [Hz]	180	5000	10000	15000	20000
Volumenstrom [Ln/min]	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung
1,56	6,92	192,31	384,62	576,92	769,23
3,12	3,46	96,15	192,31	288,46	384,62
6,25	1,73	48,00	96,00	144,00	192,00

Bei höchster Frequenz und geringstem Volumenstrom liegt die höchste Anzahl an Pulsen pro Reaktorfüllung vor. Abbildung 34 zeigt die Auftragung der Reduktion der Schwefelwasserstoffkonzentration in % gegen die Pulse pro Reaktorfüllung (PpR) bei einer Spannung von 11,33 kV. Die Reduktion des Schwefelwasserstoffanteils kann mit einem exponentiellen Verlauf mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,747 beschrieben werden. Auch die Zunahme des Methananteils soll im Zusammenhang mit den Pulsen pro Reaktorfüllung betrachtet werden. Diese Darstellung mit der Methankonzentration in Prozent gegen die Pulse pro Reaktorfüllung zeigt Abbildung 35. Die Bildung von Methan kann mit einem linearen Anstieg mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,990 beschrieben werden.

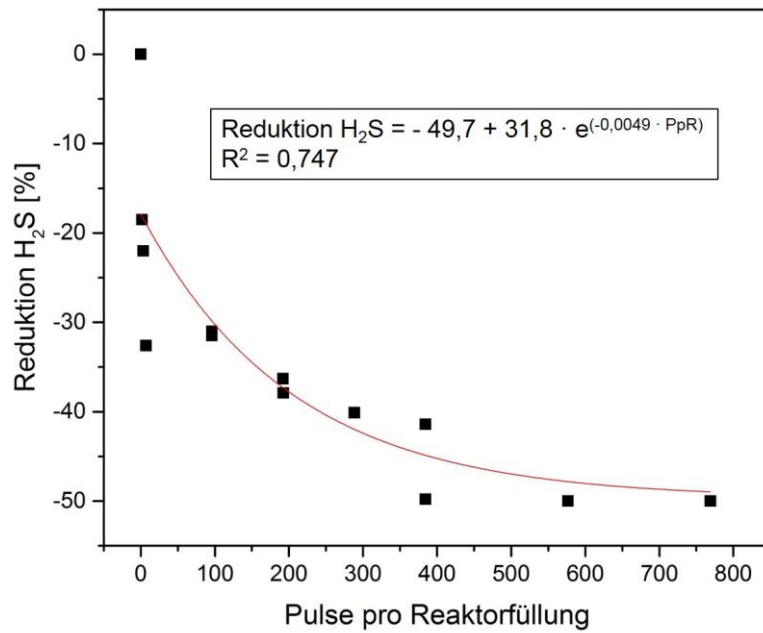


Abbildung 34: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration im Zusammenhang mit Pulsen pro Reaktorfüllung im planaren Reaktor

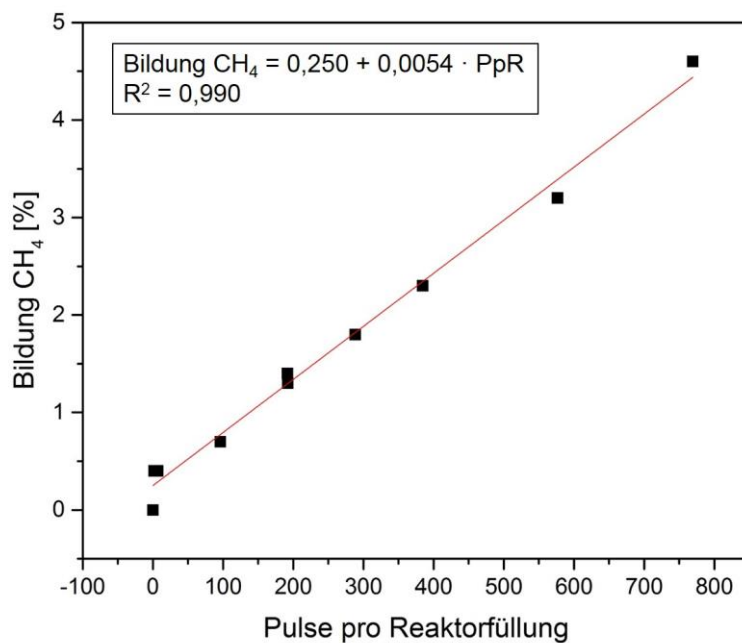


Abbildung 35: Zunahme der Methankonzentration im Zusammenhang mit Pulsen pro Reaktorfüllung im planaren Reaktor

Aus vorangegangenen Arbeiten [69] ist bekannt, dass während der Plasmabehandlung im planaren Reaktor ein Feststoff gebildet wird. Dieser Sachverhalt sollte weiter analysiert werden und eine genauere Betrachtung des Feststoffproduktes erfolgen. Bei den hier durchgeführten Experimenten kann nur eine geringe Menge Feststoffprodukt aus dem Reaktor entnommen werden, daher wird als Messmethode die Ramanspektroskopie gewählt. Mit dieser Messmethode kann schnell eine Aussage über die Zusammensetzung der Substanz getroffen werden. Abbildung 36 zeigt das Ramanspektrum des Feststoffproduktes (schwarze Linie) im Vergleich zu einem Ramanspektrum einer Schwefelreferenz (rote gestrichelte Linie). Dargestellt ist die Ramanintensität in beliebigen Einheiten gegen die Wellenzahl in cm^{-1} .

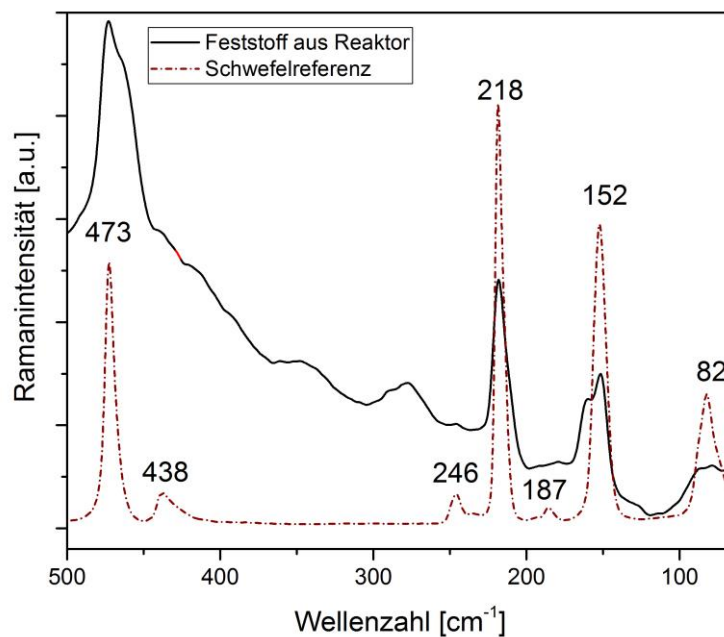


Abbildung 36: Ramanspektrum des Feststoffs aus dem planaren Reaktor

Es sind die typischen Banden von Schwefel S_8 wie im Referenzspektrum zu finden. Die Ablagerungen in Form von Schwefelverbindungen insbesondere Schwefel S_8 wird in der Literatur häufig beschrieben [46, 47, 70].

Tabelle 9 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Schwingungstypen und deren Zuordnung. Bei 278 und 348 Wellenzahl befinden sich Banden, die nicht zugeordnet werden können.

Tabelle 9: Zuordnung der Schwingungen im Ramanspektrum von Schwefel S₈ [71, 72]

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
473 (s)	ν_s (S-S)
438 (w)	ν_{as} (S-S)
246 (w)	δ (S-S)
218 (s)	δ (S-S)
187 (w)	δ (S-S)
152 (s)	δ (S-S)
82 (w)	τ (S-S)

Für die genauere Untersuchung der Schwefelbildung während des Prozesses wird als Trägergas für den Schadstoff Stickstoff genutzt. Es wird ein Gasgemisch aus Stickstoff mit 100 ppm Schwefelwasserstoff (Firma *Westfalen AG*) im Plasma untersucht. Die Bildung von Schwefel als Feststoff wird mit Hilfe des Expansionsreaktors verifiziert. Durch den Expansionsreaktor wird der gebildete Schwefelfeststoff gezielt aus der Plasmazone entfernt und gesammelt.

Für die Experimente erfolgt eine Variation der Spannung, der Frequenz und des Volumenstroms. Die Schwefelwasserstoffkonzentration wird während der Plasmabehandlung analysiert. Für die Erzeugung des Plasmas wird die Elektronik des *Ingenieurbüros Dr. Jürgen Klein* eingesetzt. Eine Übersicht über das Parameterfeld und die Ergebnisse der Schwefelwasserstoffreduktion gibt Tabelle 10.

Jede Frequenz wird gehalten bis keine weiteren Änderungen der Schwefelwasserstoffkonzentration mehr ersichtlich sind, dies entspricht einer Zeit von jeweils drei Minuten pro Frequenzeinstellung. Die maximale Entschwefelung wird bei 19 kV und 20 kHz bei einem Volumenstrom 1,56 Ln/min erreicht. Analog zu den Experimenten im planaren Reaktor erfolgt die Auftragung der Schwefelwasserstoffreduktion in % gegen die Frequenz bei unterschiedlichen Spannungen (Abbildung 37).

Tabelle 10: Reduktion der Schwefelwasserstoffkonzentration im Expansionsreaktor bei gegebenem Parameterfeld

Volumenstrom [Ln/min]		1,56	3,12	6,25
Spannung	Frequenz	Reduktion H ₂ S	Reduktion H ₂ S	Reduktion H ₂ S
[kV]	[kHz]	[%]	[%]	[%]
15	1,8	-0,0	-0,1	-0,0
	5	-57,1	-0,1	-0,0
	10	-74,2	-0,1	-0,0
	15	-83,4	-0,1	-0,0
	20	-87,8	-0,0	-0,0
17	1,8	-50,2	-0,0	-0,2
	5	-74,8	-51,5	-30,7
	10	-86,2	-69,1	-47,3
	15	-90,9	-80,4	-58,2
	20	-93,1	-84,7	-66,0
18	1,8	-57,0	-0,0	-0,0
	5	-79,0	-64,3	-34,1
	10	-88,0	-75,8	-51,1
	15	-92,2	-82,5	-61,8
	20	-95,0	-86,9	-69,0
19	1,8	-61,8	-0,0	-0,1
	5	-80,9	-66,1	-36,3
	10	-89,2	-77,2	-53,3
	15	-92,6	-85,2	-63,3
	20	-96,1	-88,2	-69,9

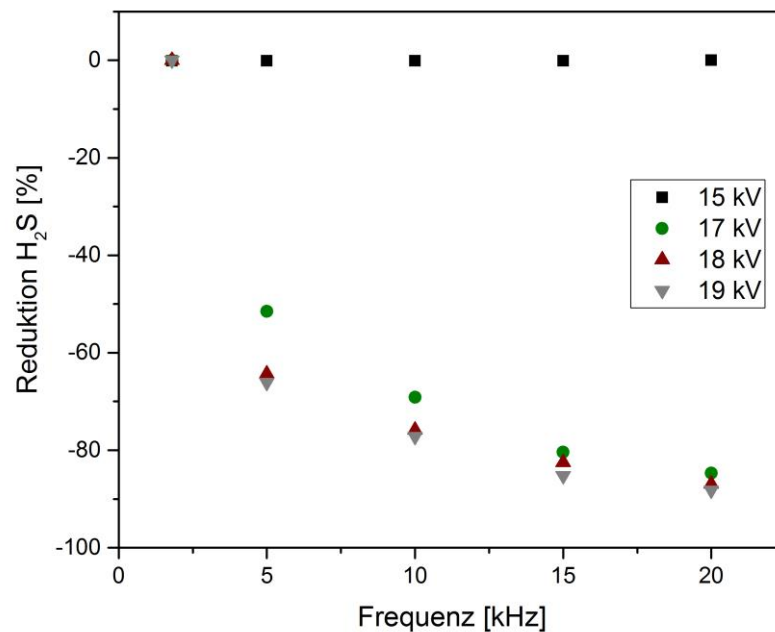


Abbildung 37: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration bei 3,12 Ln/min und Variation der Plasmamparameter im Expansionsreaktor

Allgemein sind die Spannungen bei dieser Reaktorgeometrie höher als beim planaren Reaktor, da der Abstand der Elektroden größer ist und somit eine größere Zündspannung benötigt wird. Bei einer Spannung von 15 kV ist noch keine Entschwefelung möglich. Der Verlauf der Entschwefelung bei 17 kV, 18 kV und 19 kV zeigt einen exponentiellen Abfall der Schwefelwasserstoffkonzentration mit steigender Frequenz. Die Erhöhung der Spannung hat bei höheren Frequenzen, im Vergleich zum planaren Reaktor, keinen relevanten Einfluss mehr auf die Reduktion des Schwefelwasserstoffanteils.

Abbildung 38 zeigt den Verlauf der Entschwefelung bei unterschiedlichen Volumenströmen unter Variation der Frequenz bei 19 kV. Diese Spannung wird zur Darstellung gewählt, da der Erfolg der Entschwefelung am größten ist. Der Einfluss des Volumenstroms auf die Güte der Entschwefelung wird auch hier deutlich.

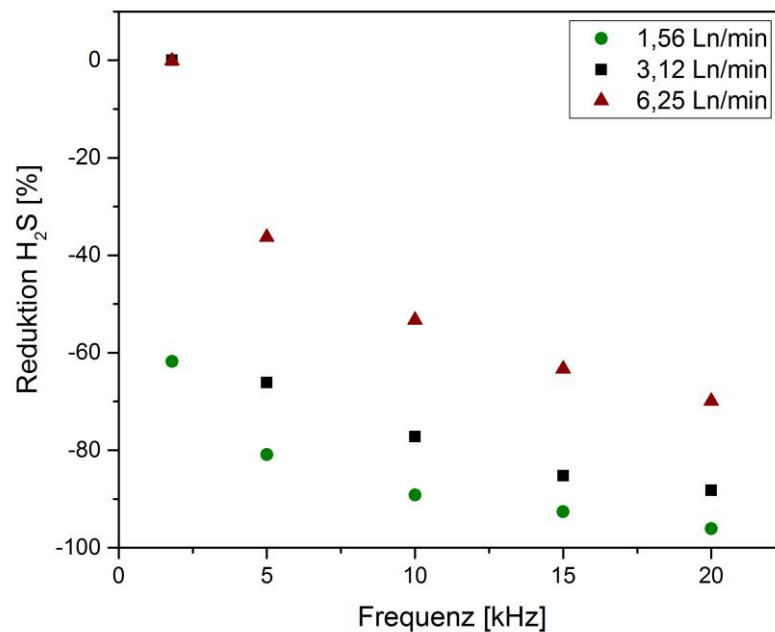


Abbildung 38: Abnahme des Schwefelwasserstoffanteils in Stickstoff bei 19 kV und Variation von Frequenz und Volumenstrom im Expansionsreaktor

Auch für den Expansionsreaktor wird der Volumenstrom mit Hilfe von Formel 22 und 23 in Beziehung zur Frequenz gesetzt. Es ergeben sich die folgenden Werte für die Pulse pro Reaktorfüllung in Tabelle 11.

Tabelle 11: Pulse pro Reaktorfüllung im Expansionsreaktor

Frequenz [Hz]	180	5000	10000	15000	20000
Volumenstrom [Ln/min]	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung
1,56	1,96	54,37	108,75	163,12	217,49
3,12	0,98	27,19	54,37	81,56	108,75
6,25	0,49	13,57	27,14	40,72	54,29

Es erfolgt die Auftragung der Reduktion des Schwefelwasserstoffanteils in Prozent gegen die Pulse pro Reaktorfüllung (Abbildung 39). Es ist ein exponentieller Verlauf der Entschwefelung mit Steigender Zahl von Pulsen pro Reaktorfüllung zu erkennen.

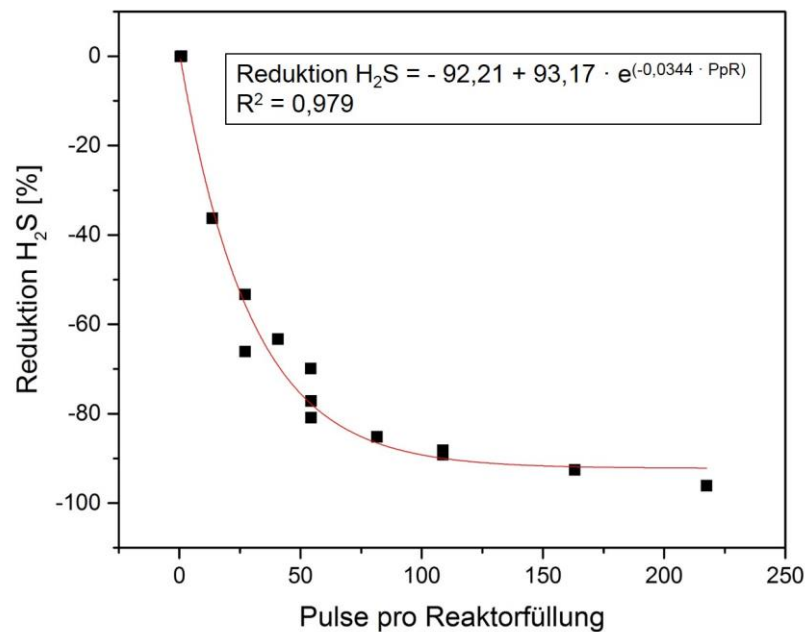


Abbildung 39: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration im Zusammenhang mit Pulsen pro Reaktorfüllung im Expansionsreaktor

Der exponentielle Verlauf der Reduktion des Schwefelwasserstoffanteils kann mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,979 angegeben werden. Die maximale Pulsanzahl im Expansionsreaktor liegt mit 217,49 deutlich geringer als beim planaren Reaktor mit 769,23 Pulsen pro Reaktorfüllung. Die Entschwefelung ist jedoch mit 96,1 % im Vergleich zu 50 % im planaren Reaktor deutlich effektiver. Die bessere Entschwefelung ist auf die Entfernung des gebildeten Feststoffproduktes aus der Plasmazone zurückzuführen. Bereits in vorangegangenen Arbeiten [69] wird die Rekombination des entstehenden Schwefels mit gebildetem Wasserstoff während der Plasmabehandlung angesprochen. Durch die gezielte Sammlung des Schwefels als Feststoff im Expansionstopf wird eine Rekombination der Produkte und Zwischenprodukte in der Plasmazone verhindert. Die Ablagerungen der Feststoffpartikel sind in Abbildung 40 gezeigt. Abbildung 40 a zeigt den Bodensatz im Expansionstopf und Abbildung 40 b zeigt die Plasmazone und eine Lösung nach dem Säubern des Plasmakanals. Nach den Experimenten sind nicht nur gelbe Ablagerungen im Expansionstopf zu finden, sondern auch geringfügig in der Plasmazone. Die Rückstände im Plasmakanal sind keine Feststoffpartikel, sondern eine stark viskose, zähflüssige Substanz. Diese wird mit Hilfe von Tetrahydrofuran aus dem Kanal gespült. Es resultiert eine gelbe Lösung aus der sich nach ein paar Stunden gelbe Kristalle bilden. Die Bildung von viskosem Schwefel in der Plasmazone hat sich auch in anderen Arbeiten [73] gezeigt.

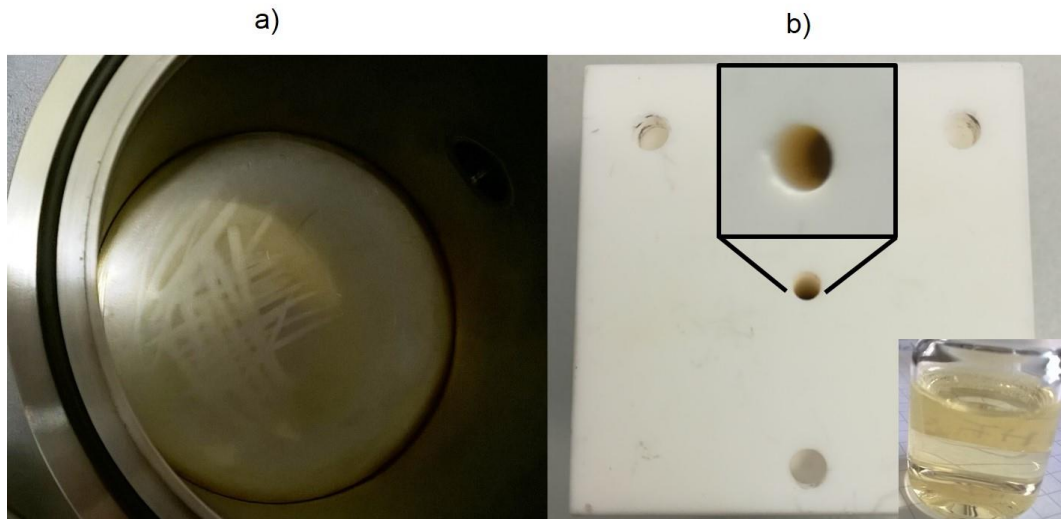


Abbildung 40: Schwefelablagerungen im Reaktor (a) und Ablagerungen im Plasmakanal und Lösung des Schwefels (b)

Sowohl der Bodensatz im Expansionstopf als auch die Kristalle in der Lösung aus dem Plasmakanal werden mit Hilfe der Ramanspektroskopie untersucht. Die Ramanspektren dieser Produkte und die Schwefelreferenz sind Abbildung 41 zu entnehmen.

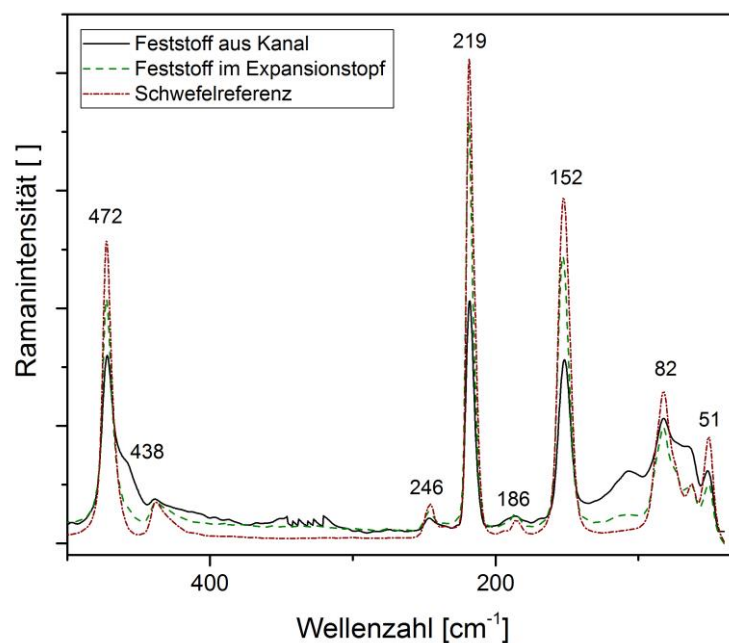


Abbildung 41: Ramanspektren der Ablagerungen im Expansionstopf und Plasmakanal mit Schwefelreferenz

Auch hier sind die typischen Schwingungen der Schwefelreferenz zu finden (Tabelle 9). Es handelt sich bei beiden Feststoffen ebenfalls um Schwefel als S_8 .

Für die Entschwefelung hat sich die Verwendung des Expansionsreaktors als die beste Methode herausgestellt. Die gezielte Entfernung des gebildeten Schwefelfeststoffes aus der Plasmazone und somit die Verhinderung der Rekombination der gebildeten Produkte und Zwischenprodukte ist dabei zielführend. Positiv für das Plasmaverfahren in Hinblick auf die Anwendung im Bereich der Entschwefelung von Biogas oder auch Erdgas ist, dass die anderen Gasbestandteile, wie Kohlenstoffdioxid und der Hauptenergieträger Methan, nicht beeinflusst werden bzw. sogar ein Anstieg der Methankonzentration in geringem Maße zu beobachten ist. Für die weitere Beurteilung dieses Verfahrens für den Einsatz im großen Maßstab müsste eine Untersuchung im Betrieb an einer Biogasanlage erfolgen. Dies ist jedoch durch die hohen Sicherheitsauflagen des Explosionsschutzes problematisch in der Umsetzbarkeit und kann daher im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

7.1.2 Schwefeldioxid

Schwefeldioxid wird als Schadstoff in Hinblick auf die Entschwefelung von Schiffdieseln und somit auf die Emissionsminderung im maritimen Bereich betrachtet. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben hat dieser Schadstoff große Relevanz in der Thematik der Emissionsminderung. Durch Richtlinien und Verordnungen ist klar geregelt, dass es eine weitere Reduzierung der Emissionen von Schwefeldioxid geben muss. Erste grundlegende Untersuchungen zur plasmabasierten Reduktion von Schwefeldioxid werden im Labormaßstab mit Hilfe von Prüfgasen (Firma *Westfalen AG*) durchgeführt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass während der Plasmabehandlung der Abbau von Schwefeldioxid über die Bildung von Schwefelsäure verläuft [50, 51, 74]. Auf dieser Grundlage wird als zusätzliches Edukt und somit als Reaktionspartner Calciumcarbonat vorgelegt, so dass eine gezielte Umsetzung der gebildeten Schwefelsäure (Gleichung 9 bis 12 aus Kapitel 3) zum Calciumsulfat erfolgen kann.



Die Reaktion von Calciumcarbonat mit Schwefelsäure wird durch Gleichung 24 beschrieben.



Für die Experimente wird der planare Reaktor mit einer Calciumcarbonat-Füllung (*Sigma-Aldrich*, Standard, 99,95-100,05 % trockene Basis) genutzt. Es wird ein Gasgemisch mit

100 ppm Schwefeldioxid in synthetischer Luft mit einem Volumenstrom von 3,125 Ln/min behandelt. Zur Erzeugung des Plasmas wird die Elektronik des *Ingenieurbüros Dr. Jürgen Klein* mit einer Spannung von 11,333 kV und einer Frequenz von 20 kHz verwendet. Die Plasmabehandlung des Gasgemisches wird für 45 Minuten durchgeführt. Während des Experimentes wird die Gaszusammensetzung vor, während und nach der Plasmabehandlung mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers analysiert. Abbildung 42 zeigt das Verhalten der Konzentration von Schwefeldioxid und Kohlenstoffdioxid in ppm und % im zeitlichen Verlauf. Es ist zu erkennen, dass die Konzentration des Schwefeldioxids während der Plasmabehandlung abfällt. Die Konzentration sinkt von 100 ppm nach ca. 500 Sekunden bis auf 0 ppm, dann schwankt der Schwefeldioxidgehalt zwischen 20 und 0 ppm bis er schließlich ab ca. 30 Minuten im Plasma konstant bei 0 ppm liegt. Des Weiteren ist ein Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration zu beobachten. Nach den Gleichungen 9 bis 12 und 24 ist der Zusammenhang zwischen dem Abfall der Schwefeldioxidkonzentration und dem Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration deutlich. Es bildet sich durch die Reaktion im Plasma Schwefelsäure, die im weiteren Verlauf des Verfahrens mit Calciumcarbonat zu Calciumsulfat reagiert. Bei dieser Reaktion wird Kohlenstoffdioxid nach Gleichung 24 gebildet.

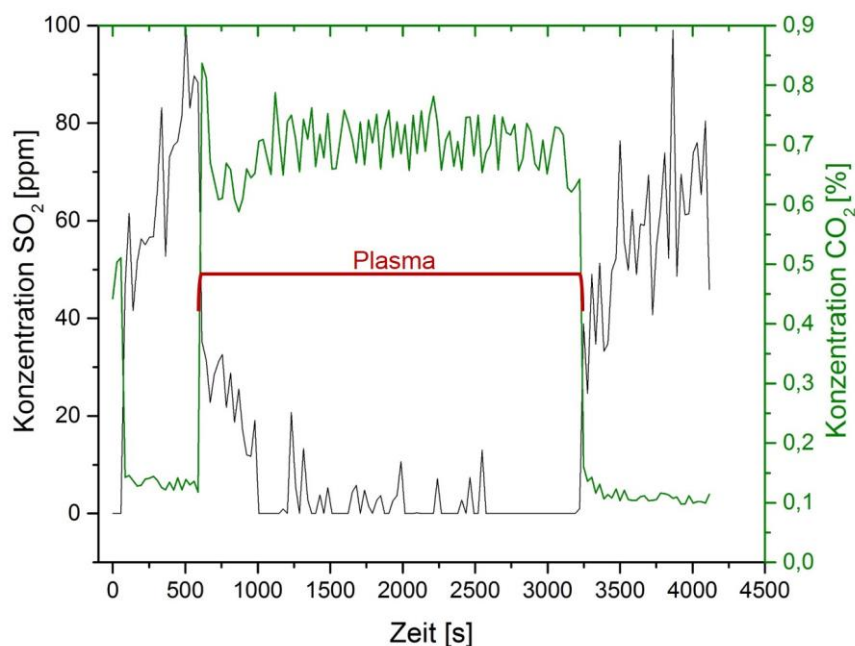


Abbildung 42: Konzentrationsverhalten von SO₂ und CO₂ bei 11,333 kV und 20 kHz im planaren Reaktor mit CaCO₃-Füllung

Für die weitere Bestätigung der vermuteten Reaktionen wird das Verhalten der Wasserkonzentration analysiert. Abbildung 43 zeigt die Wasserkonzentration in Prozent im zeitlichen Verlauf vor, während und nach der Plasmabehandlung.

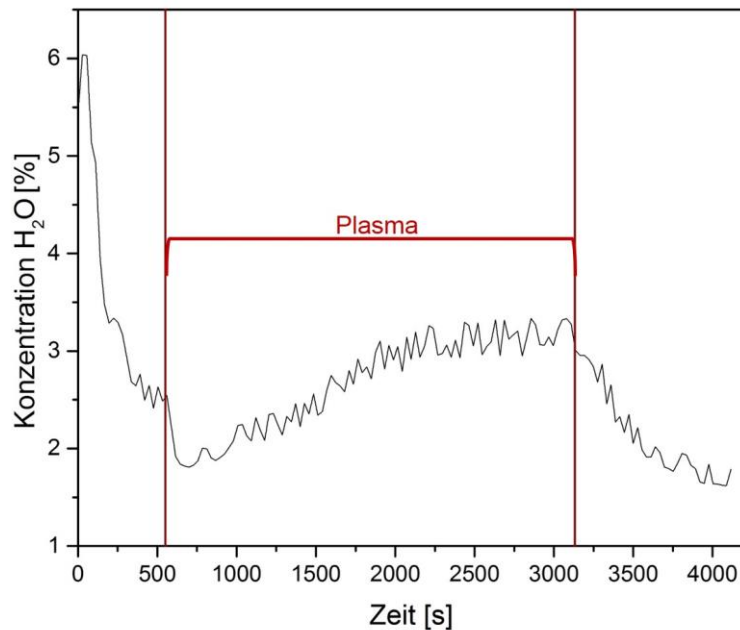


Abbildung 43: Konzentrationsverhalten von H_2O bei 11,333 kV und 20 kHz im planaren Reaktor mit CaCO_3 -Füllung

In Abbildung 43 ist zu erkennen, dass die Konzentration an Wasser zu Beginn des Plasmaprozesses abfällt und Wasser nach Gleichungen 10 bis 12 bei der Schwefelsäurebildung konsumiert wird. Anschließend ist ein Anstieg der Wasserkonzentration im Verlauf der Reaktion zu beobachten. Dies ist durch Gleichung 24 zu erklären. Während Calciumcarbonat mit Schwefelsäure zu Calciumsulfat umgesetzt wird, bildet sich Wasser. Die Bildung von Wasser liegt bei ca. 1 %, was in der gleichen Größenordnung wie bei der Bildung von Kohlenstoffdioxid liegt. Die Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser erfolgt nicht nur aus der Reaktion, sondern zum Teil auch aus der Umgebung enthaltenen Komponenten.

Aus der Literatur ist bekannt, dass während des Plasmaprozesses von einem Gasgemisch in Luft Stickoxide gebildet werden [43, 75]. Die Bildung der Stickoxide verläuft über folgende Reaktionen (Gleichungen 25-31) [48, 75, 76, 77].



Mit e : Elektronen





Die Bildung von Stickoxiden ist für den Einsatz des Verfahrens kritisch zu betrachten, weil ein weiterer Reinigungsschritt vorgenommen werden muss. Stickoxide dürfen ebenfalls nicht emittiert werden und die Emissionswerte unterliegen Richtlinien und Verordnungen [3, 8, 9]. Die Grenzwerte für Stickoxide könnten mit Hilfe einer weiteren Plasmastufe eingehalten werden. Es erfolgte die Betrachtung der Stickoxidkonzentrationen im Experiment während der Entschwefelung. Abbildung 44 zeigt den Verlauf der Stickoxidkonzentration anhand der Konzentrationen von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Dargestellt sind die Konzentrationen in ppm und Prozent im zeitlichen Verlauf vor, während und nach der Plasmabehandlung. Es ist ein deutlicher Anstieg der Stickoxidkonzentrationen im Plasmaprozess zu erkennen. Die Bildung von Stickstoffdioxid liegt bei Werten um 150 ppm und die Bildung von Stickstoffmonoxid bei Werten um 1,4 %. Außerdem sind eine steigende Tendenz bei der Bildung von Stickstoffdioxid und eine abfallende Tendenz bei der Bildung von Stickstoffmonoxid erkennbar (Abbildung 44). Dies liegt an der weiteren Umsetzung von Stickstoffmonoxid zum Stickstoffdioxid während des Plasmaprozesses (Gleichung 29, 30)

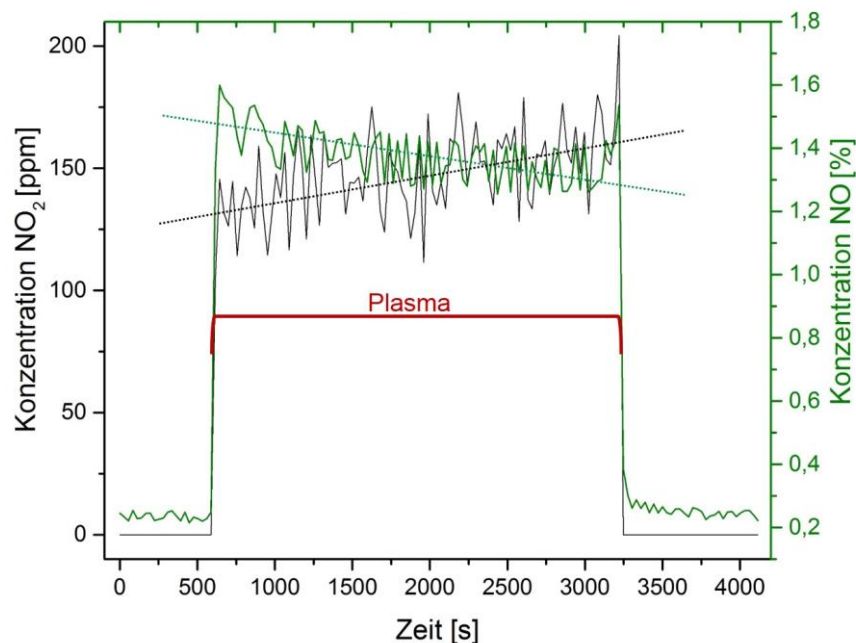


Abbildung 44: Konzentrationsverhalten von NO_2 und NO bei 11,333 kV und 20 kHz im planaren Reaktor mit CaCO_3 -Füllung

Das neue Plasmaverfahren unter dem Einsatz von Calciumcarbonat ist für die Entschwefelung von Schwefeldioxid geeignet. Für weitere Aussagen bezüglich der Einsatzfähigkeit im Betrieb von Dieselmotoren müssen Experimente unter Betriebsbedingungen eines Dieselmotors durchgeführt werden.

Diesel-Verbrennungsmotor

Für weitere Experimente und die Erprobung des Plasmaverfahrens für die Entschwefelung von Schwefeldioxid wird ein Prüfstand mit einem gebräuchlichen Diesel-Verbrennungsmotor eingesetzt. Durch diese Experimente kann der Weg zur Anwendung unter Betriebsbedingungen betreten werden. Schwefeldioxid wird hierfür mit Hilfe von Prüfgasen (*Firma Westfalen AG*) dem Abgasstrom des Motors beigemischt. Dabei ist die Konzentration deutlich geringer als im maritimen Schiffdieselmotorbereich, aber erste Eindrücke zur Funktionalität können hierdurch gewonnen werden. Es werden der Expansionsreaktor und der planare Reaktor mit Calciumcarbonatfüllung mit unterschiedlichen Drehmomenten des Motors betrieben. Außerdem wird bei diesen Experimenten nicht nur Schwefeldioxid untersucht, sondern auch indirekt das Verhalten von Ruß im Plasma betrachtet.

Grundlegende Experimente werden ohne den Zusatz von Schwefeldioxid im Expansionsreaktor durchgeführt. Dabei liegt der Fokus der Untersuchungen auf den Konzentrationsänderungen von Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, um Aussagen über die Rußentfernung im Plasma treffen zu können. Die Drehzahl des Motors wird auf 2000 min^{-1} und der Drehmoment auf 90 Nm geregelt, die Rußkonzentration des Abgases betrug 19 mg/m^3 . Die Abgastemperatur liegt in diesem Fall bei 354 °C und es herrscht ein Durchfluss von 56 L/h . Für die Erzeugung des Plasmas wird die Elektronik des *Ingenieurbüros Dr. Jürgen Klein* mit stabil laufenden Parametern für diese Reaktorgeometrie von 19 kV und 20 kHz genutzt. Das Plasma wird für 20 Minuten betrieben. Die Konzentrationen der Gasbestandteile werden durch eine Motoranalytik, basierend auf unterschiedlichen Sensoren (IR-Sensorik für CO und CO₂, UV-Sensorik für NO und NO₂ und ein paramagnetischer Sensor für O₂), analysiert. Abbildung 45 zeigt die Messergebnisse für die Analyse der Gaszusammensetzung. Abbildung 45 a zeigt das Verhalten der Konzentrationen im Plasma von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid und Abbildung 45 b die Konzentrationsänderungen von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff jeweils im zeitlichen Verlauf. Die detaillierten Messergebnisse sind dem Anhang Tabelle IV zu entnehmen.

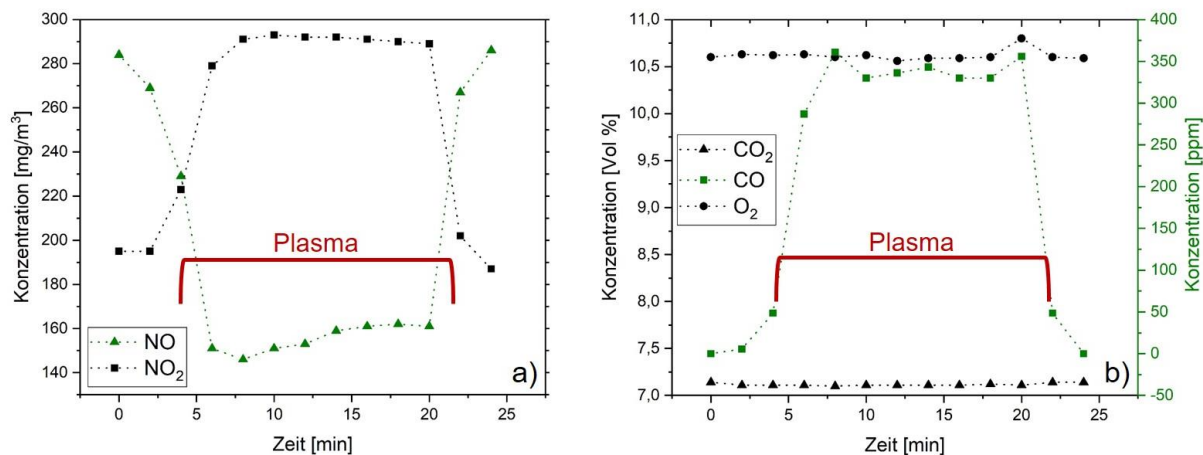


Abbildung 45: Konzentrationsverhalten von NO, NO₂, CO₂, CO und O₂ am Dieselmotor (2000 min⁻¹ und 90 Nm) im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz

Im Abgas des Motors ist bei dieser Messreihe bei einer Drehzahl von 2000 min⁻¹ und einem Drehmoment von 90 Nm eine Stickoxidkonzentration von 195 mg/m³ NO₂ und 284 mg/m³ NO enthalten. Während des Plasmabetriebs steigt der Anteil an Stickstoffdioxid in der gleichen Größenordnung an wie der der Anteil an Stickstoffmonoxid abfällt (Abbildung 45 a). Dies ist auf die Oxidation des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid im Plasma zurückzuführen (Gleichung 29 und 30) [78, 79]. Im Laufe der Plasmabehandlung steigt dann der Anteil von Stickstoffmonoxid wieder leicht an, weil dieses durch den Plasmaprozess gebildet wird (Gleichung 26, 27, 31). Die Konzentration von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid bleibt während der Plasmabehandlung konstant, während die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid auf einen Wert von maximal 361 ppm ansteigt. Die Bildung von Kohlenstoffmonoxid ist mit der Oxidation von Ruß im Plasma zu erklären. Rußpartikel, vor allem mit einer kleinen Partikelgröße, sind sehr reaktiv [80] und werden daher mit hoher Wahrscheinlichkeit früh reagieren und oxidiert.

Das Verfahren der gezielten Oxidation der Kohlenstoffpartikel im Plasma ist als Patent angemeldet und erteilt [81].

Für die Untersuchung der Schwefeldioxidkonzentration im Abgas wird dem Abgasstrom ein Gasgemisch mit 100 ppm Schwefeldioxid in synthetischer Luft mit einem Volumenstrom von 0,3 L/min beigemischt. Als erstes wird der Motor mit einer Drehzahl von 2000 min⁻¹ und 90 Nm betrieben und dabei ebenfalls das Verhalten von NO und NO₂ (Abbildung 46 a) und CO, CO₂ und O₂ (Abbildung 46 b) während des Plasmabetriebs analysiert. Die Plasmaeinstellungen werden auf stabile Parameter von 19 kV und 20 kHz geregelt.

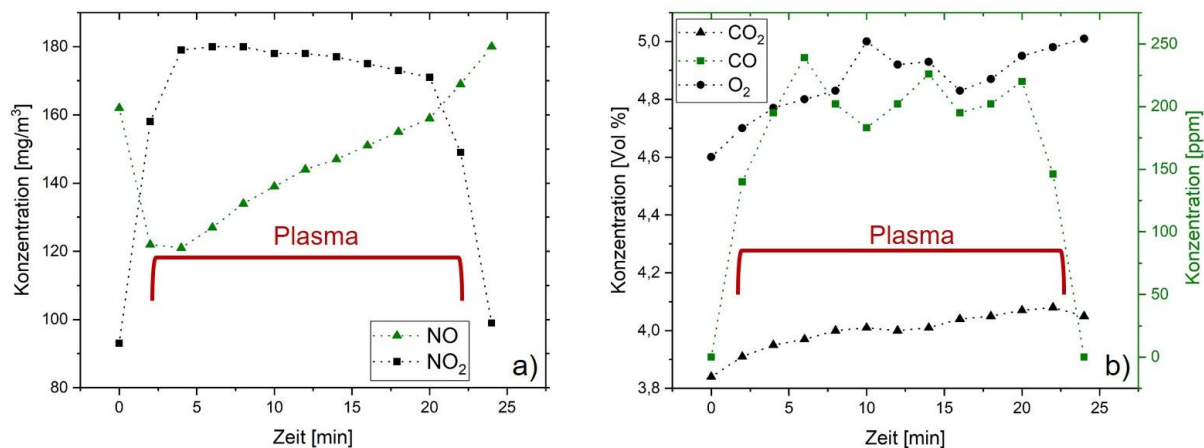


Abbildung 46: Konzentrationsverhalten von NO, NO₂, CO₂, CO und O₂ am Dieselmotor (2000 min⁻¹ und 90 Nm) mit SO₂ im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz

Auch hier ist der Anstieg des Stickstoffdioxidanteils während der Plasmabehandlung zu beobachten. Gleichzeitig sinkt zu Beginn der Anteil von Stickstoffmonoxid und steigt dann im Verlauf des Plasmabetriebs wieder an (Abbildung 46 a). Das Verhalten von Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff bei der Anwesenheit von Schwefeldioxid ist zwar vergleichbar mit der Messreihe ohne Schwefeldioxid (Anstieg der CO-Konzentration) unterscheidet sich jedoch in dem Konzentrationsverhalten von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Es ist ein Anstieg der Sauerstoffkonzentration (0,3 Vol.%) und ein anschließender Abfall (0,2 Vol.%) zu erkennen. Außerdem tritt eine leichte Erhöhung der Kohlenstoffdioxidkonzentration (0,2 Vol.%) auf. Die Erhöhung des Sauerstoffanteils kann unter anderem mit der Zersetzung von Schwefeldioxid (Gleichung 32) [51] erklärt werden.



Der anschließende Konzentrationsabstieg kann auf die weiterführenden Reaktionen des Sauerstoffs nach Gleichung 9 und 25 zurückgeführt werden.

Im Fokus der Untersuchungen soll das Konzentrationsverhalten des Schwefeldioxids sein. Abbildung 47 zeigt die Änderung des Schwefeldioxidanteils in mg/m³ im Plasmaverfahren im zeitlichen Verlauf.

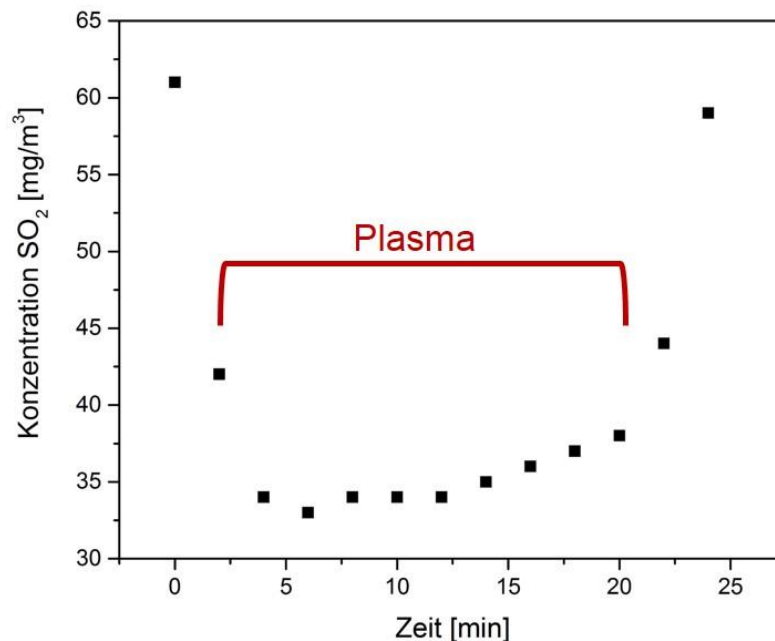


Abbildung 47: Konzentrationsverhalten von SO₂ am Dieselmotor (2000 min⁻¹ und 90 Nm) im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz

Es ist zu erkennen, dass nach Beginn des Plasmabetriebs die Konzentration des Schwefeldioxids absinkt. Es erfolgt eine Entschwefelung um 43 % (33 mg/m³) ausgehend von einem Ausgangswert von 61 mg/m³.

Weiterhin werden unterschiedliche Motoreinstellungen untersucht. Dabei wird die Drehzahl von 2000 min⁻¹ beibehalten und es erfolgte eine Variation des Drehmoments. Zum einen wird ein niedriges Drehmoment von 15 Nm (Abbildung 48 a-c) gewählt und zum anderen ein hohes Drehmoment von 150 Nm (Abbildung 48 e-f). Analysiert werden die Konzentrationsänderungen der Stickoxide, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff sowie Schwefeldioxid im Plasmaprozess. Unterschiede sind in den Ausgangswerten der unterschiedlichen Bestandteile zu erkennen. Vor allem die Anteile der Stickoxide sind bei einem hohen Drehmoment deutlich erhöht. Allerdings ist das Verhalten der Konzentrationen während der Plasmabehandlung äquivalent zu den Konzentrationsänderungen bei den Grundeinstellung von 90 Nm. Stickstoffmonoxid sinkt erst ab und hat dann während des Plasmabetriebs eine aufsteigende Tendenz. Stickstoffdioxid steigt währenddessen an. Der Konzentrationsanstieg von Kohlenstoffmonoxid und somit die Oxidation der Rußpartikel ist ebenfalls bei allen Motoreinstellungen zu beobachten. Die Entschwefelung erfolgt bei allen Motoreinstellungen um maximal 45 bis 50 % vom Ausgangswert. Alle Messergebnisse der Experimente sind im Anhang Tabelle V zusammengestellt.

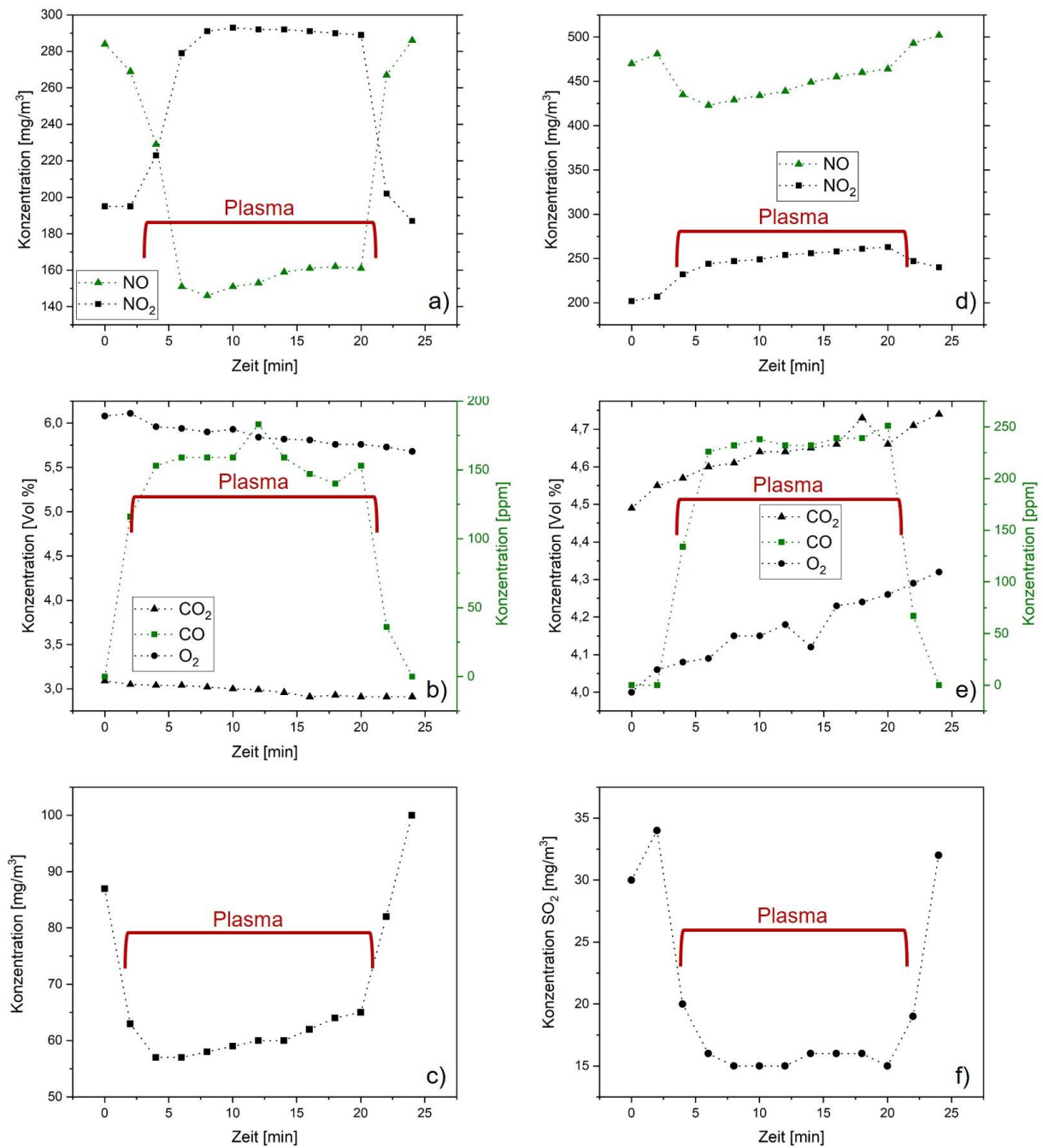


Abbildung 48: Konzentrationsverhalten von NO, NO₂, CO₂, CO und O₂ und SO₂ am Dieselmotor bei 2000 min⁻¹ und 15 Nm (a-c) und bei 2000 min⁻¹ und 150 Nm (d-f) im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz

Zum Überblick sind die Ergebnisse der Entschwefelung bei unterschiedlichen Motoreinstellungen in Tabelle 12 zusammengefasst. Die ungleichen Ausgangswerte der Schwefeldioxidkonzentration beruhen auf den unterschiedlichen Motoreinstellungen und Ansaugluftmengen während der Analyse.

Tabelle 12: Konzentrationsverhalten von SO₂ am Dieselmotor (2000 min⁻¹) bei unterschiedlichen Drehmomenten im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz

Zeit [min]	Drehmoment [Nm]		
	15	90	150
	Konzentrationsverhalten SO ₂ [mg/m ³]		
0	87	61	30
2	63,0	42,0	34,0
4	57,0	34,0	20,0
6	57,0	33,0	16,0
8	58,0	34,0	15,0
10	59,0	34,0	15,0
12	60,0	34,0	15,0
14	60,0	35,0	15,0
16	62,0	36,0	15,0
18	64,0	37,0	16,0
20	65,0	38,0	15,0
21	82,0	44,0	19,0
25	100,0	59,0	32,0

Für die Realisierung von besseren Entschwefelungsergebnissen wird das neue Verfahren der plasmabasierten Entschwefelung mit Hilfe von Calciumcarbonat im planaren Reaktor erprobt. Die Vorgehensweise der Durchführung entspricht den vorherigen Experimenten. Die Motoreinstellungen werden auf eine Drehzahl von 2000 min⁻¹ festgelegt. Drehmomente werden im Verlauf der Messreihen ebenfalls variiert (15 Nm, 90 Nm und 150 Nm). Der Reaktor wird mit Calciumcarbonat-Füllung (*Sigma-Aldrich*, Standard, 99,95-100,05 % trockene Basis) versehen. Die Plasmaeinstellungen werden auf stabile Parameter für diese Reaktorgeometrie von 11,333 kV und 20 kHz gesetzt.

Als erstes erfolgt die Untersuchung der Konzentrationsänderungen im Plasma der Stickoxide, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff ohne die Zugabe von Schwefeldioxid. Es erfolgte eine Plasmabehandlung von 40 Minuten. Auch hier sind die detaillierten Messergebnisse dem Anhang Tabelle VI zu entnehmen. Abbildung 49 veranschaulicht die Ergebnisse dieser Experimente. Die Konzentrationen der Stickoxide steigen während des Plasmaprozesses an. Stickstoffmonoxid zeigt im Verlauf der Plasmabehandlung einen Abfall der Konzentration begründet durch die Oxidation zu Stickstoffdioxid. Stickstoffdioxid steigt folglich leicht an (Gleichung 29 und 30). Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff zeigen im Plasma einen konstanten Verlauf. Kohlenstoffmonoxid steigt erst durch die Oxidation der Rußpartikel stark an und fällt dann im Plasmaprozess ab.

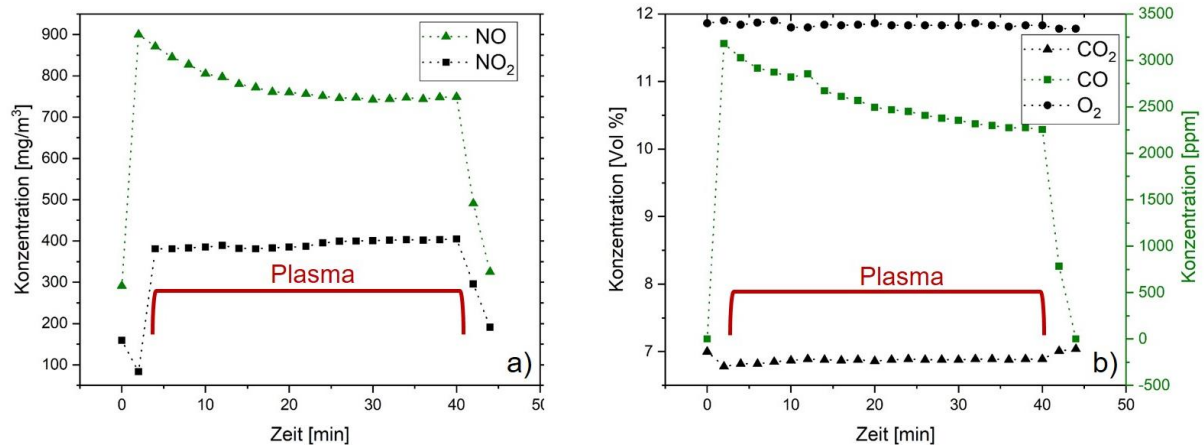


Abbildung 49: Konzentrationsverhalten von NO, NO₂, CO₂, CO und O₂ am Dieselmotor (2000 min⁻¹ und 90 Nm) im planaren Reaktor und Pulverfüllung (CaCO₃) mit 11,33 kV und 20 kHz

Anschließend erfolgten Experimente mit der Beimischung von Schwefeldioxid im Plasmaverfahren unter Betriebsbedingungen am Motor mit Feststoffsubstrat (Calciumcarbonat) im planaren Reaktor. Als erste Messreihe werden die Motorparameter von 2000 min⁻¹ und 90 Nm eingesetzt. Das Plasma wird mit einer Spannung von 11,33 kV und einer Frequenz von 20 kHz betrieben. Das Gasgemisch im Motorprozess wird für 20 Minuten plasmabehandelt. In Abbildung 50 sind die Konzentrationsverhalten von den Stickoxiden, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff im zeitlichen Verlauf während der Plasmabehandlung dargestellt.

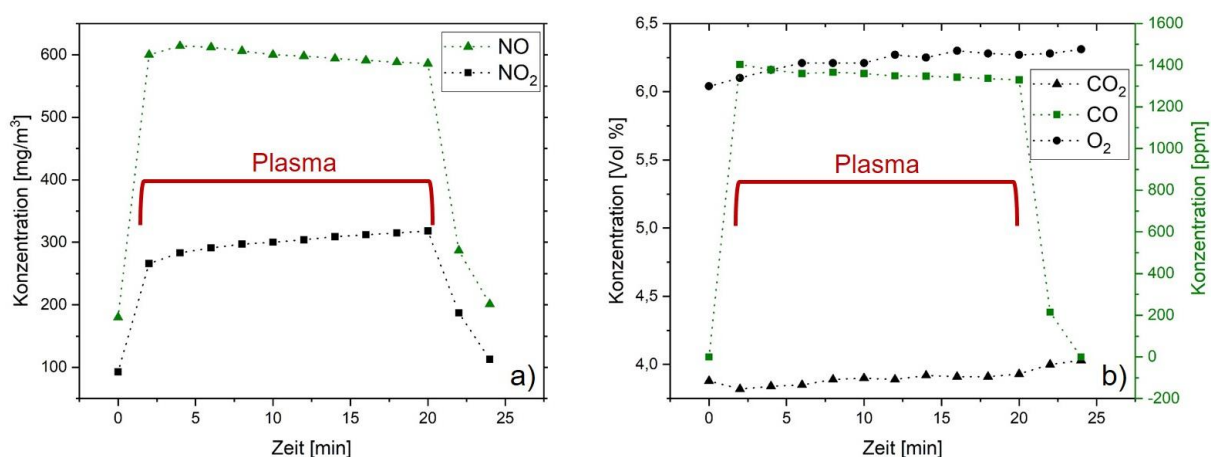


Abbildung 50: Konzentrationsverhalten von NO, NO₂, CO₂, CO und O₂ am Dieselmotor (2000 min⁻¹ und 90 Nm) mit SO₂ im planaren Reaktor und Pulverfüllung (CaCO₃) mit 11,33 kV und 20 kHz

Auch hier ist der Anstieg der Konzentrationen der Stickoxide nach Beginn des Plasmaprozesses zu erkennen. Das Konzentrationsverhalten von Stickstoffmonoxid (Abfall) und Stickstoffdioxid (Anstieg) entspricht den Erwartungen nach Gleichung 29 und 30. Die Sauerstoffkonzentration steigt leicht an, was auch bereits bei den Experimenten im Expansionsreaktor mit Schwefeldioxid zu beobachten ist (Gleichung 32). Die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid zeigt ebenfalls den typischen Anstieg durch die Oxidation der Rußpartikel. Das Konzentrationsverhalten von Kohlenstoffdioxid weicht ab und zeigt im Verlauf des Plasmaverfahrens einen Anstieg. Dies kann mit der Umsetzung des Calciumcarbonats mit der gebildeten Schwefelsäure aus dem Prozess erklärt werden (Gleichung 24). Diese Beobachtung trat ebenfalls im Labormaßstab auf.

Abbildung 51 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwefeldioxidkonzentration im Plasmaprozess. Mit Hilfe von Calciumcarbonat als Feststofffüllung im planaren Reaktor kann eine Entschwefelung von 100 % bis auf 0 mg/m³ erreicht werden. Im Vergleich zum Expansionsreaktor (Entschwefelung um 43 %) bei gleichen Motoreinstellungen ist der Einsatz von Calciumcarbonat als sehr positiv zu bewerten.

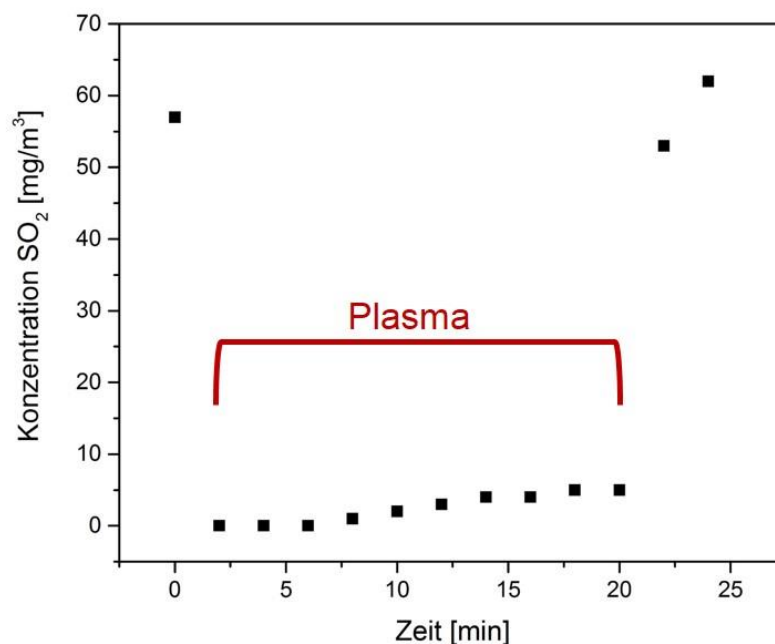


Abbildung 51: Konzentrationsverhalten von SO₂ am Dieselmotor (2000 min⁻¹ und 90 Nm) im planaren Reaktor und Pulverfüllung (CaCO₃) mit 11,33 kV und 20 kHz

Im planaren Reaktor mit Calciumcarbonat als Feststofffüllung wird ebenfalls das Drehmoment des Motors variiert. Es werden Messreihen mit einer Umdrehungszahl von 2000 min⁻¹ und Drehmomenten von 15 Nm sowie 150 Nm durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente

sind in Abbildung 52 veranschaulicht (15 Nm (a-c) und 150 Nm (d-f) im planaren Reaktor und Feststofffüllung (CaCO_3) mit 11,33 kV und 20 kHz).

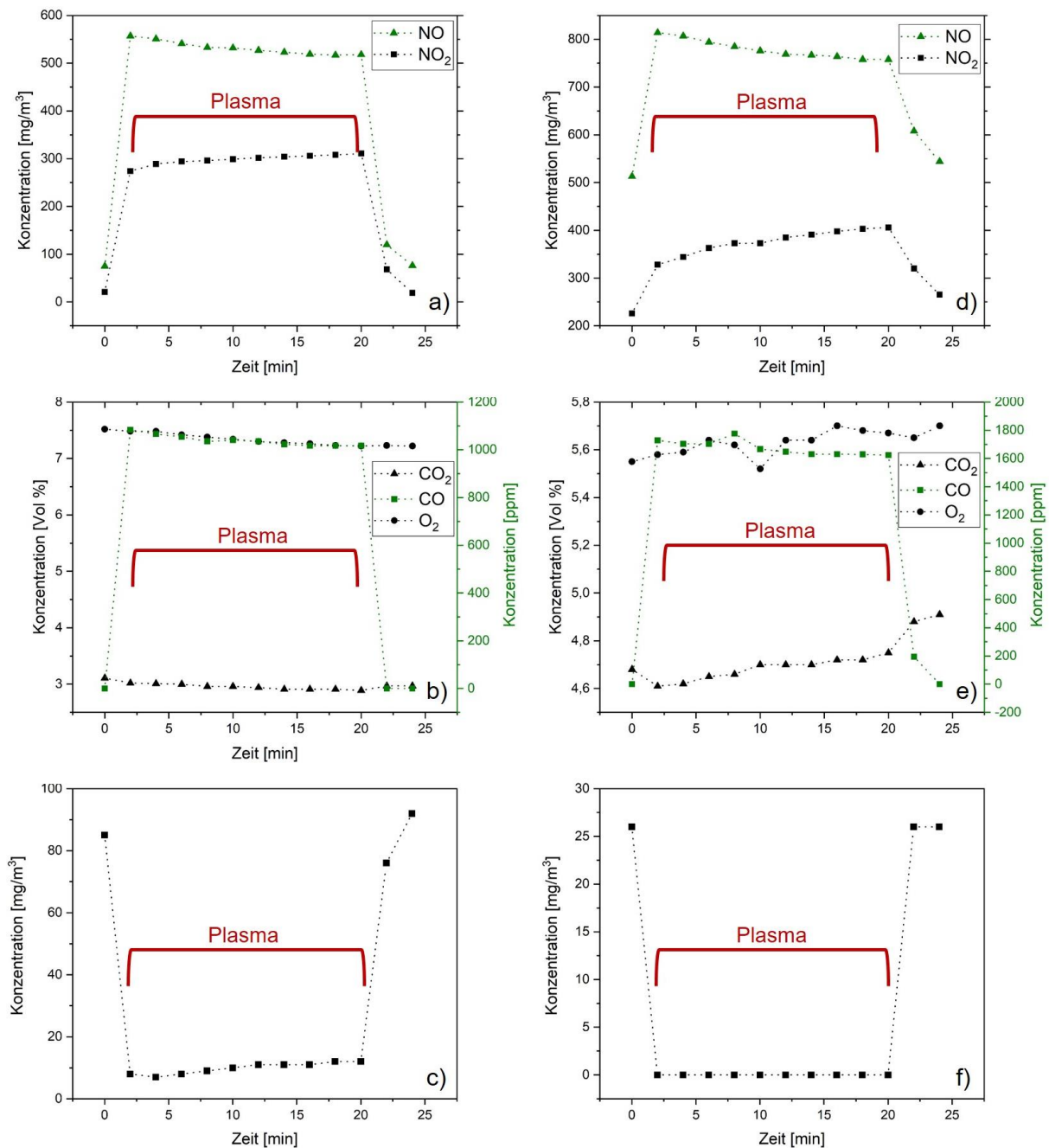


Abbildung 52: Konzentrationsverhalten von NO , NO_2 , CO_2 , CO und O_2 und SO_2 am Dieselmotor bei 2000 min^{-1} und 15 Nm (a-c) und bei 2000 min^{-1} und 150 Nm (d-f) im planaren Reaktor und Feststofffüllung (CaCO_3) mit 11,33 kV und 20 kHz

Die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen der Abgasbestandteile sind mit der jeweiligen Motoreinstellung zu erklären.

Es ist zu beobachten, dass die Stickstoffmonoxid- sowie die Stickstoffdioxidkonzentration nach Beginn der Plasmabehandlung ansteigen (Abbildung 52 a und d). Während des Plasmaprozesses steigt die Konzentration von Stickstoffdioxid leicht an und die Konzentration von Stickstoffmonoxid sinkt in der gleichen Größenordnung. Dies ist mit der Oxidation des Stickstoffmonoxids zum Stickstoffdioxid (Gleichung 29 und 30) zu erklären. Die Konzentration des Kohlenstoffmonoxids (Abbildung 52 b und e) steigt durch die Oxidation der vorhandenen Rußpartikel an. Kohlenstoffdioxid steigt im Verlauf der Plasmabehandlung aufgrund des vorliegenden Prozesses der plasmagestützten Entschwefelung mittels Calciumcarbonat (Gleichung 24) ebenfalls an (Abbildung 52 e). Darüber hinaus kann eine weitere Oxidation des Kohlenstoffmonoxids erfolgen. Der Effekt der Entschwefelung mittels des Plasma-Calciumcarbonat-Verfahrens ist gut sichtbar (Abbildung 52 c und f). Es kann eine Entschwefelung von 91,8 % bzw. 100 % erreicht werden. Alle Ergebnisse der Entschwefelung von Schwefeldioxid im Motorbetrieb sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Konzentrationsverhalten von SO_2 am Dieselmotor (2000 min^{-1}) bei unterschiedlichen Drehmomenten im planaren Reaktor und Pulverfüllung (CaCO_3) mit 11,33 kV und 20 kHz

Zeit [min]	Drehmoment [Nm]		
	15	90	150
	Konzentrationsverhalten SO_2 [mg/m ³]		
0	85	57	26
2	8,0	0,0	0,0
4	7,0	0,0	0,0
6	8,0	0,0	0,0
8	9,0	1,0	0,0
10	10,0	2,0	0,0
12	11,0	3,0	0,0
14	11,0	4,0	0,0
16	11,0	4,0	0,0
18	12,0	5,0	0,0
20	12,0	5,0	0,0
21	76,0	53,0	26,0
25	92,0	62,0	26,0

Durch das neue plasmagestützte Entschwefelungsverfahren mit Hilfe von Calciumcarbonat können gute Ergebnisse in Hinblick auf die Entschwefelung erzielt werden. Die Entschwefelung gelingt mit Hilfe dieses Verfahren um 92 % bis 100 %.

Für die Analyse des Feststoffes nach Durchführung des Plasmaprozesses und die Belegung des vorliegenden Verfahrens wird die Ramanspektroskopie eingesetzt. Die pulverförmige

Substanz wird aus dem planaren Reaktor entnommen (Abbildung 53 a) und mit Hilfe eines Ramanmikroskops (Abbildung 53 b) untersucht. Für die Analyse am Ramanmikroskop werden unterschiedliche Messpunkte am Pulverbett gewählt. An diesen Messpunkten wird Ramanspektroskopie vorgenommen.

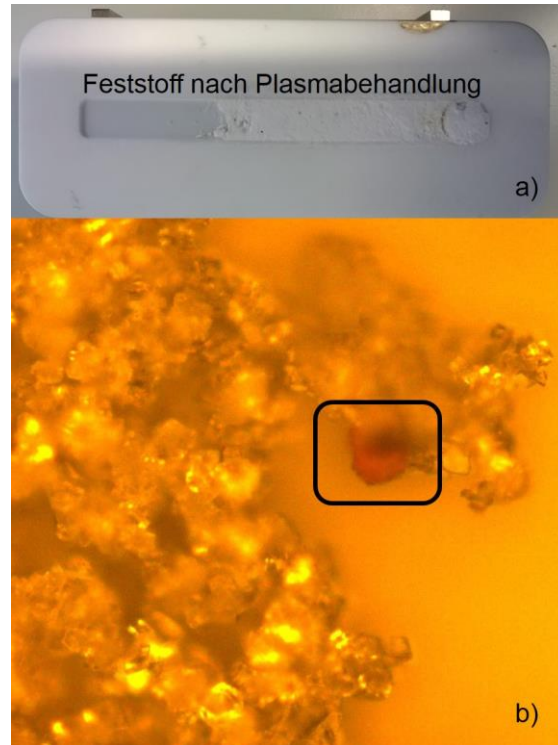


Abbildung 53: Feststoff in der Reaktionszone im planaren Reaktor nach der Plasmabehandlung (a) und Mikroskopaufnahme (20-fache Vergrößerung) am Ramanmikroskop mit Markierung der Messstelle (b)

Der Feststoff besteht hauptsächlich aus dem eingesetzten Edukt Calciumcarbonat. Es sind jedoch auch andere Komponenten im untersuchten Feststoffbereich zu finden. An dem markierten Messpunkt in Abbildung 53 kann eine andere Zusammensetzung als im restlichen Feststoff beobachtet werden. Das Ramanspektrum an diesem Messpunkt ist Abbildung 54 zu entnehmen. Dargestellt sind die Ramanintensität in beliebigen Einheiten gegen die Wellenzahl in cm^{-1} . In schwarz gezeigt ist das Ramanspektrum der Feststoffsubstanz aus dem planaren Reaktor nach der Plasmabehandlung und in grün die Calciumsulfatreferenz. Zusätzlich sind die einzelnen Hauptbanden von Calciumsulfat zur besseren Veranschaulichung rot markiert. Banden, die nicht Calciumsulfat zuzuordnen sind, können den Hauptbanden von Calciumcarbonat zugewiesen werden. Die Hauptbanden von Calciumcarbonat (Edukt) sind ebenfalls hervorgehoben.

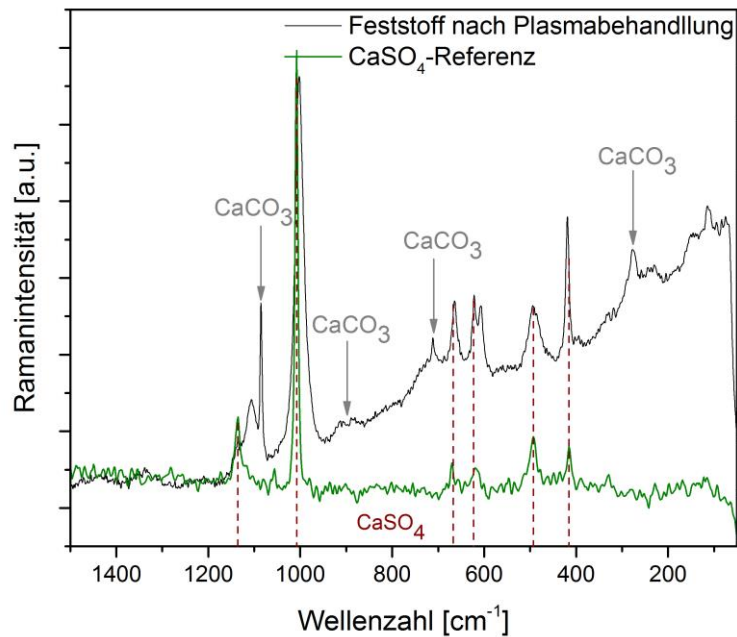


Abbildung 54: Ramanspektrum des Feststoffes nach der Plasmabehandlung im planaren Reaktor unter Betriebsbedingungen eines Dieselmotors mit Referenz

Die Vermutung der Calciumsulfatbildung im Plasmaprozess kann mit Hilfe von Abbildung 54 belegt werden. In Tabelle 14 sind die Zuordnungen der einzelnen Banden des Ramanspektrum zusammengefasst.

Tabelle 14: Zuordnung der Ramanbanden von Calciumsulfat und Calciumcarbonat [82, 83, 84]

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
1135	$\nu_{as}(\text{SO}_4)$
1085	$\nu_s(\text{CO}_3)$
1002	$\nu_s(\text{SO}_4)$
888	$\delta(\text{CO}_3)$
711	$\delta(\text{CO}_3)$
664	$\delta(\text{SO}_4)$
621	$\delta(\text{SO}_4)$
494	$\delta(\text{SO}_4)$
419	$\delta(\text{SO}_4)$
276	Gitterschwingung (CaCO_3)

Ein weiterer Hinweis auf den Verlauf der Reaktion und den Mechanismus des Verfahrens ist die Tatsache, dass nach Durchführung der Experimente am Motorprüfstand eine Flüssigkeit

mit einem sauren pH-Wert ($\text{pH} = 2$) am Ausgang des planaren Reaktors zu finden ist. Es findet folglich eine plasmabasierte Entschwefelung mit Schwefelsäure als Zwischenprodukt statt (Gleichung 9 bis 12).

Neben der Entschwefelungswirkung können auch andere Eigenschaften des Verfahrens in Anbetracht des Anwendungsgebietes der Abgasreinigung von Schiffsdieseln genutzt werden. Als positiver Aspekt ist die Oxidation der Rußpartikel zu nennen [81]. Des Weiteren ist die Reduktion von Stickoxiden im Plasma ein Vorteil des neuen Verfahrens gegenüber den etablierten Reinigungssystemen. Für den gezielten Umsatz der Stickoxide müssen die Parameter und der Verlauf des Prozesses exakt angepasst werden. Der Temperaturaspekt spielt bei der Abgasbehandlung von Motoren eine große Rolle. Die Temperaturen bei einem gebräuchlichen Dieselmotor liegen bei $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Leerlauf und $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Volllast [85, 86]. Aus [75] und [87] ist bekannt, dass die Bildung von Stickoxiden während der Plasmabehandlung bei höheren Temperaturen begünstigt wird. Für den gezielten Abbau der Stickoxide muss also ein weiterer gebräuchlicher Katalysator nach dem Plasmaverfahren eingesetzt werden oder die Parametereinstellung daraufhin optimiert werden. Als weitere Möglichkeit die Stickoxidproblematik zu lösen, ist der Einsatz einer weiteren Plasmazone für die gezielte Zersetzung der Stickoxide. Dieses Verfahren ist bereits untersucht kann nach der Entschwefelung erfolgen.

7.1.3 Reizstoffe

Für das Anwendungsfeld der Reizstoffe bzw. der schwefelhaltigen organischen Verbindungen wird der tränenreizende Zwiebelinhaltsstoff Propanthialoxid im Labormaßstab untersucht. Erfolgt auf das Zwiebelgemüse eine Krafteinwirkung, so wird durch das Enzym Alliinase der Inhaltsstoff Isoalliin nach folgenden Mechanismus umgesetzt (Abbildung 55). Es bildet sich der Reizstoff Propanthialoxid, der in den Schleimhäuten der Augen zu einer Tränenbildung führt [88].

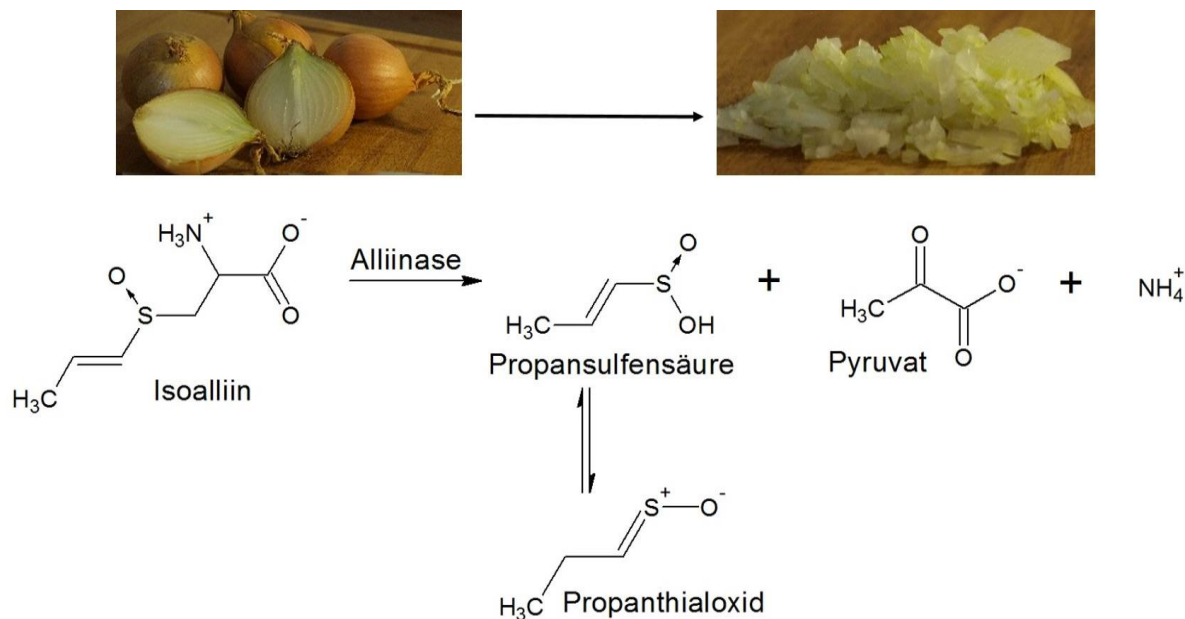


Abbildung 55: Mechanismus der Reizstoffbildung im Verarbeitungsprozess der Zwiebel
[nach 89]

In der vorliegenden Arbeit werden erste grundlegende Untersuchungen zur Zersetzung des Reizstoffes Propanthialoxid im Plasma durchgeführt. Für die experimentelle Arbeit wird der planare Reaktor eingesetzt. Zwiebeln werden zerkleinert, in eine Gasflasche gegeben und mit etwas Wasser versetzt. Ein Gasstrom wird mit Hilfe von Druckluft realisiert. Die Durchflussgeschwindigkeit der Druckluft wird auf 4,69 L/min geregelt. Abbildung 56 zeigt das Schema des experimentellen Aufbaus für die Experimente zur Behandlung von Zwiebelreizstoffen. Während des Gasflusses durch die Zwiebelstücke wird zusätzlich weiter Kraft auf die Zwiebelmasse ausgeübt, sodass möglichst viel Reizstoff im Gasstrom vorhanden ist. Anschließend wird das reizstoffbeladene Gas in den Reaktor geführt bis es schließlich den Multigasanalysator (MGA) erreicht. Abbildung 56 zeigt schematisch den Aufbau des Laborexperimentes zur Untersuchung des Zwiebelreizstoffes.

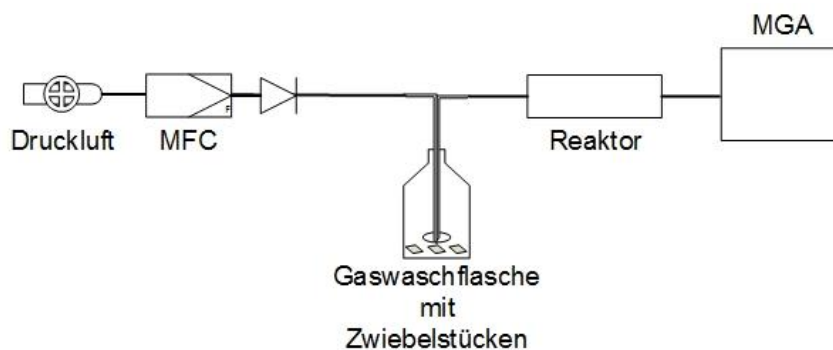


Abbildung 56: Schematischer Aufbau des Zwiebelexperimentes

Während der Experimente wird die Gaszusammensetzung mit und ohne Plasmabehandlung mit Hilfe von Massenspektren beobachtet. Dargestellt sind die Partialdrücke in mbar gegen die Massenzahl in u. Die Massenspektren der Gaszusammensetzung ohne Plasma ist jeweils in schwarz gestrichelt und die mit Plasma in rot dargestellt (Abbildung 57 bis Abbildung 59). Abbildung 57 zeigt die Massenspektren mit und ohne Plasma von Masse 0 u bis 60 u.

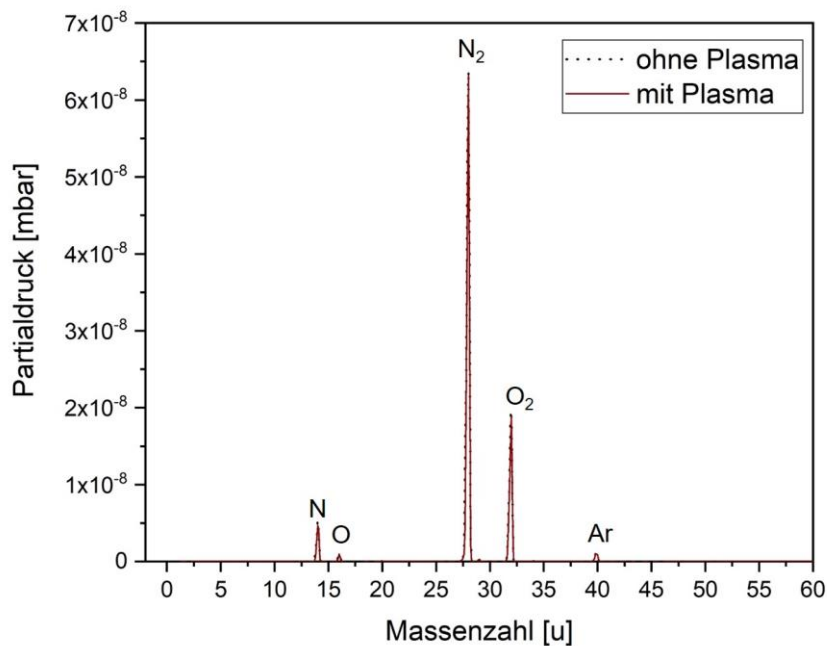


Abbildung 57: Massenspektrum mit und ohne Plasmabehandlung des Zwiebelexperimentes Masse 0 bis 60 u im planaren Reaktor

In Abbildung 57 sind die die typischen Peaks für Sauerstoff und Stickstoff, sowie Argon mit der dazugehörigen Fragmentierung zu erkennen. Des Weiteren werden in Abbildung 58 die Massenzahlen von 60 u bis 85 u dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich während des Plasmaprozesses Schwefeldioxid (Masse 64 u) und Kohlenstoffdisulfid (Masse 76 u) bilden.

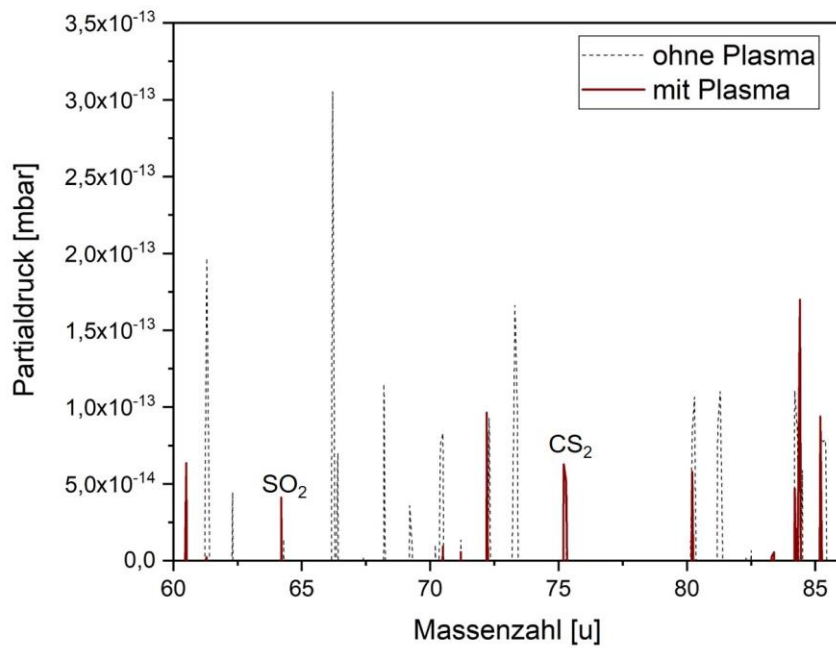


Abbildung 58: Massenspektrum mit und ohne Plasmabehandlung des Zwiebelexperimentes Masse 60 bis 85 u im planaren Reaktor

Der Reizstoff Propanthialoxid liegt bei den Massen 90 und 91 u (deprotoniert und protoniert). Dieser wird durch die Plasmabehandlung zersetzt, was durch Abbildung 60 verdeutlicht wird.

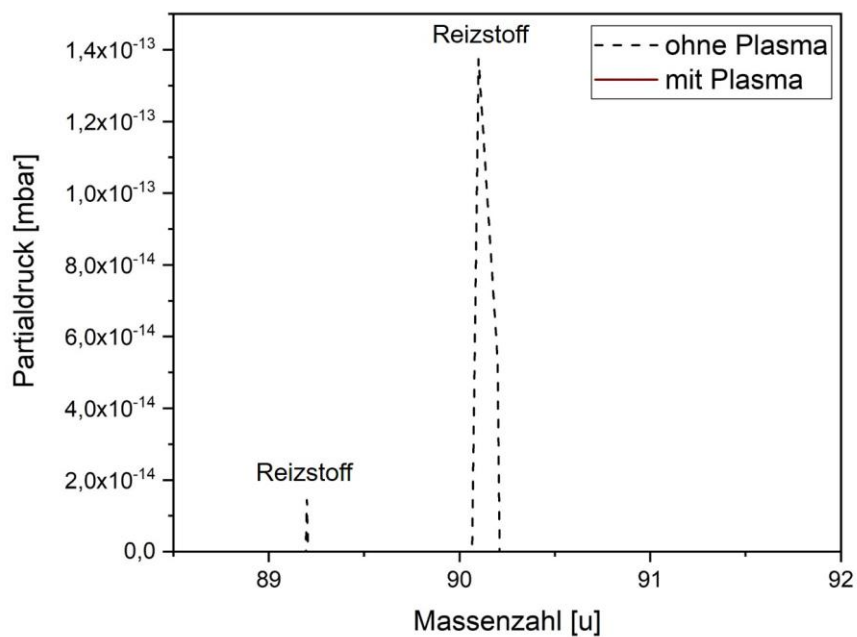


Abbildung 59: Massenspektrum mit und ohne Plasmabehandlung des Zwiebelexperimentes Masse 88 bis 92 u im planaren Reaktor

Zur Veranschaulichung der gebildeten und zersetzten Verbindungen wird die Konzentration des Reizstoffes und anderer produzierter Komponenten in ppm gegen die Massenzahl in u aufgetragen. Diese Darstellung ist in Abbildung 60 gezeigt.

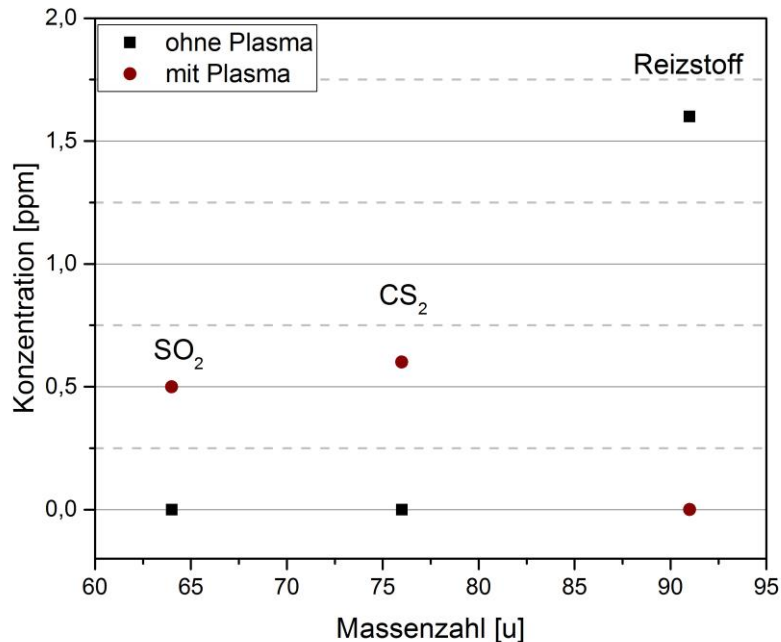


Abbildung 60: Reizstoff Propanthialoxid mit und ohne Plasmabehandlung in ppm

Während des Plasmaprozesses wird der Reizstoff effektiv zersetzt, dabei bilden sich andere Gaskomponenten, wie Schwefeldioxid (0,5 ppm) und Kohlenstoffdisulfid (0,6 ppm). Die Bildung von Schwefeldioxid und kurzkettigen organischen Schwefelverbindungen bei der Zersetzung von schwefelhaltigen organischen Verbindungen ist aus der Literatur bekannt und wird auch bei der Zersetzung von Dimethylsulfid, Methanthiol und Ethanthiol beobachtet [52, 53]. Die Bildung von Stickoxiden kann während des Prozesses nicht beobachtet werden. Diese Tatsache ist als positiv zu bewerten für die Betrachtung des Verfahrens hinsichtlich des Einsatzes in einer Produktionshalle in der Lebensmittelindustrie.

Unter den Aspekten des vorgegebenen Anwendungsfeldes des Personenschutzes (in Produktionshallen in der Lebensmittelindustrie) ist die Erzeugung von 0,5 ppm Schwefeldioxid und 0,6 ppm Kohlenstoffdisulfid während des Plasmaprozesses kritisch zu bewerten. Für die Immission von Schwefeldioxid zum Schutz der menschlichen Gesundheit sind Grenzwerte laut TA Luft zu beachten. Es dürfen 50 µg/m³ dauerhafte Belastung und 125 µg/m³ innerhalb von 24 Stunden dreimal im Jahr und 350 µg/m³ für eine Stunde 24 Mal im Jahr überschritten werden [9]. Da der Wert von 0,5 ppm Schwefeldioxid bei 20 °C und Atmosphärendruck einen Wert von 1330 µg/m³ entspricht, muss eine weitere Plasmastufe zur Zersetzung von

Schwefeldioxid angeschlossen werden. Auch Kohlenstoffdisulfid wirkt auf den Menschen toxisch [90] und muss durch einen weiteren Reinigungsschritt entfernt werden. Dieser zweite Reinigungsschritt kann nach dem Verfahren wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, durchgeführt werden. Das Verfahren und die Vorrichtung zur Beseitigung von gasförmigen Reizstoffen aus der Luft wird 2016 zum Patent eingereicht und befindet sich derzeit im Prüfungsverfahren [91].

7.2 Ammoniak

Im Fokus dieser Arbeit soll der Schadstoff Ammoniak stehen. Hierfür erfolgt die Untersuchung der Gaszusammensetzung von ammoniakhaltigen Gasen während des Plasmabetriebs sowohl im Labormaßstab als auch unter Bedingungen im Betrieb eines Maststalls. Für die Experimente werden jeweils unterschiedliche Reaktoren eingesetzt. Im Labormaßstab kommen sowohl der planare Reaktor als auch der Expansionsreaktor zum Einsatz. Für die Experimente im Maststallbetrieb wird der speziell entwickelte mobile Aufbau im Anhänger für die Plasmareinigung verwendet.

7.2.1 Ammoniak im Labormaßstab

Die ersten Untersuchungen im Labormaßstab erfolgen mit einer hohen Ammoniakkonzentration von 10.000 ppm in synthetischer Luft eingesetzt. Diese hohen Konzentrationen haben den Hintergrund einer möglichen industriellen Anwendung für die Plasmagasreinigung. Bei einigen industriellen Prozessen, zum Beispiel in der Wolframproduktion, werden große Mengen Ammoniak freigesetzt. Bisher werden die Abgase mittels nasser Gaswäsche (siehe Kapitel 2.2) behandelt. Als alternative Methode soll die Plasmareinigung auf ihre Einsetzbarkeit zunächst im Labormaßstab untersucht werden.

Als erstes erfolgten Experimente im planaren Reaktor unter Einsatz der Elektronik des *Ingenieurbüros Dr. Jürgen Klein* zur Erzeugung des Plasmas. Der Volumenstrom des Gases wird auf einen konstanten Durchfluss von 0,5 Ln/min geregelt und die Konzentrationsänderung des Ammoniaks mittels der quarzunterstützten Photoakustischen Spektroskopie (QEPAS) analysiert. Für die Erzeugung des Plasmas werden stabile Parameter von 11,333 kV und 15 kV mit Frequenzen von 15 kHz und 20 kHz verwendet. Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse der QEPAS-Messung mit Variation der Plasmaparameter. Dargestellt ist die Ammoniakkonzentration in ppm über die Zeit in Sekunden. Nach Durchlaufen einer Plasmaeinstellung wird der Plasmabetrieb jeweils unterbrochen und kurzzeitig pausiert.

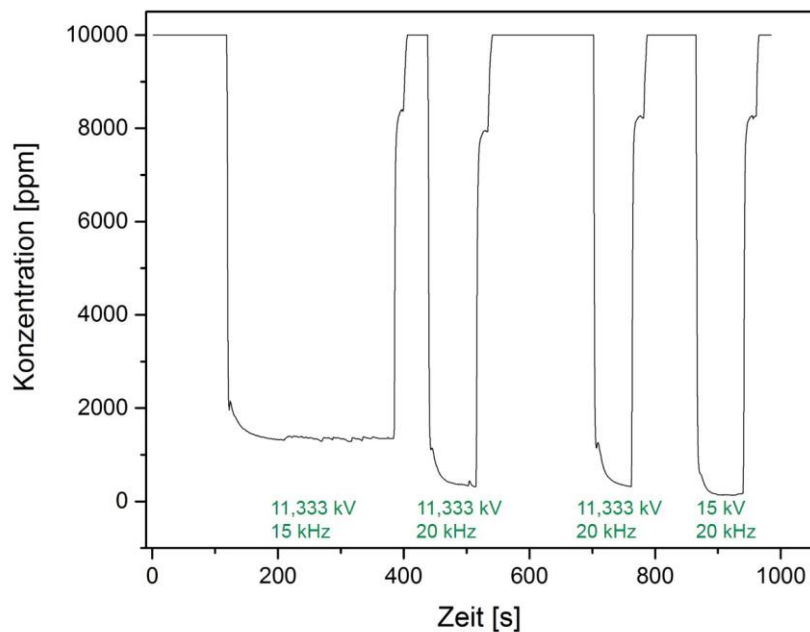


Abbildung 61: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,5 L/min mit *Jürgen Klein* Elektronik unter Variation der Plasmamparameter

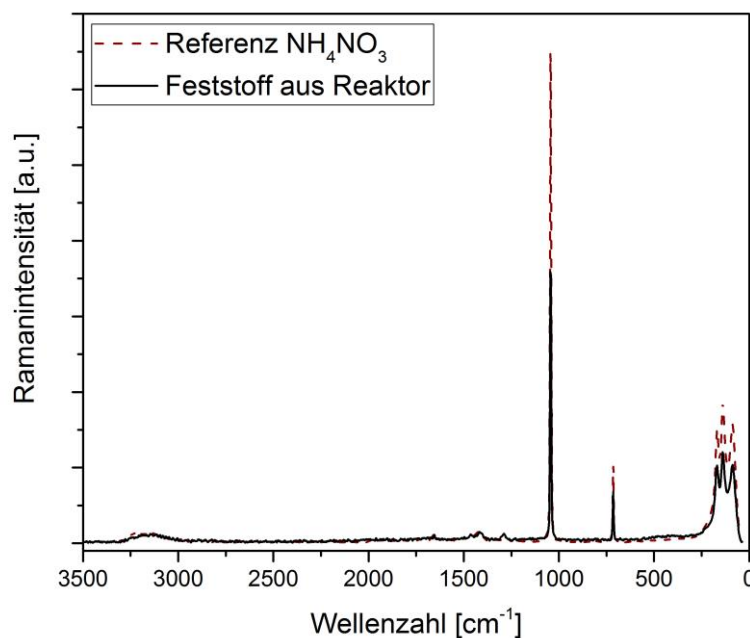
Es ist deutlich zu erkennen, dass nach Einschalten des Plasmas eine schnelle Reduktion der Ammoniakkonzentration vorliegt. Bei 11,33 kV und 15 kHz (1800 Pulse pro Reaktorfüllung, siehe Gleichung 22 und 23) wird ein minimaler Wert der Konzentration von 1287 ppm und somit eine Reduktion um 87,1 % erreicht. Während der Plasmabehandlung schwankt die Konzentration des Ammoniaks von 1287 bis 1370 ppm. Die Erhöhung der Frequenz auf 20 kHz und damit die Erhöhung der Pulse pro Reaktorfüllung von 1800 auf 2400 erzielt einen minimalen Wert von 312 ppm bzw. 315 ppm. Es erfolgt eine Reduktion des Ammoniakanteils um 96,1 %. Eine Erhöhung der Plasmaspannung auf 15 kV führt zu minimalen Werten von 128 ppm und einer Reduktion der Ammoniakkonzentration um 98,7 %. Die Beobachtung der besseren Ammoniakentfernung bei Erhöhung der Spannung wird auch durch M. B. Chang und T. D. Tseng [42] beschrieben. Nach Durchführung der Experimente ist im Reaktorinnenraum ein weißer Feststoff zu finden. Abbildung 62 zeigt oben den Reaktorinnenraum des planaren Reaktors direkt nach Durchführung der Experimente und unten das Anhäufen der Substanz.

Die Analyse der weißen Substanz erfolgt mittels Ramanspektroskopie. Das gemessene Ramanspektrum des weißen Feststoffes wird in Abbildung 63 gezeigt.



Abbildung 62: Reaktorinnenraum nach der Plasmabehandlung

Es ist die Ramanintensität in beliebigen Einheiten gegen die Wellenzahl in cm^{-1} in schwarz für die weiße Substanz und in rot-gestrichelt für die Referenz Ammoniumnitrat dargestellt. Hierbei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Ramanspektren. Von Ma, Che und Ruan [43] ist die Erzeugung von Ammoniumnitrat im Plasma als möglicher Reaktionsweg der Ammoniakzersetzung aufgezeigt. Es erfolgt die Reaktion des Ammoniaks mit Ozon zu Ammoniumnitrat, Wasser und Sauerstoff nach Gleichung 4.

Abbildung 63: Ramanspektrum des Feststoffes aus dem planaren Reaktor nach der Plasmabehandlung eines Gasgemisches mit 1 Vol.% NH_3 mit Ammoniumnitrat- Referenz

Für die Belegung des Reaktionsweges wird neben der Analyse mittels Photoakustischer Spektroskopie auch die Quadrupolmassenspektrometrie in einem Multigasanalysator eingesetzt. Während der Plasmabehandlung werden Gesamtspektren in einem Messbereich von bis zu 100 Massenzahlen aufgenommen. Diese Spektren werden bei Masse 18 für Wasser und Masse 32 für Sauerstoff näher analysiert (Abbildung 64).

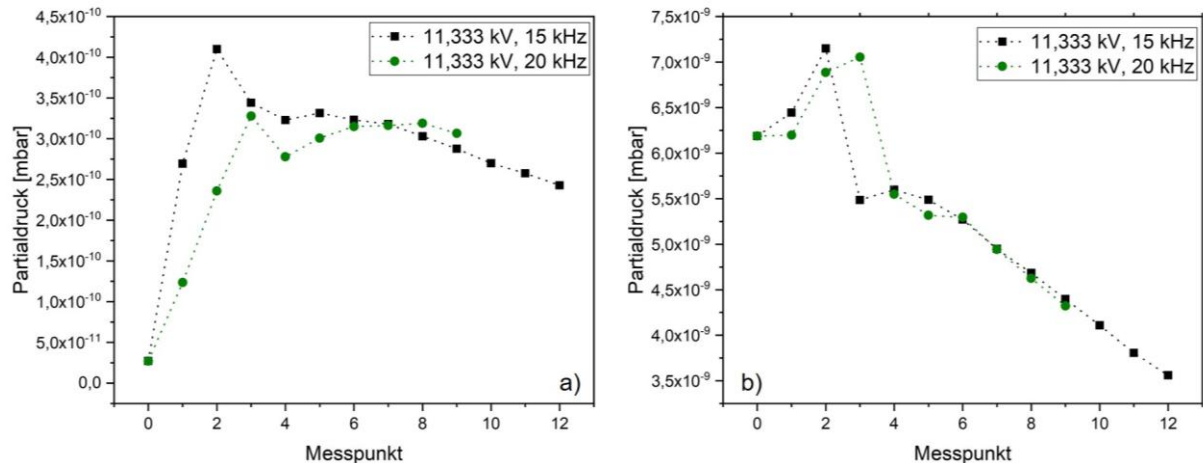


Abbildung 64: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) MGA Masse 18 (Wasser) (a) und Masse 32 (Sauerstoff) (b) im planaren Reaktor bei 0,5 L/min mit *Jürgen Klein* Elektronik unter Variation der Plasmaparameter

Dargestellt ist jeweils der Partialdruck in mbar gegen die Messpunkte. Es werden mehrere Spektren über die Zeit generiert. Die Messpunkte sind bei den jeweiligen Massen 18 u und 32 u während der Plasmabehandlung aus den Einzelspektren entnommen. Es ist also die zeitliche Änderung der jeweiligen Massen während des Plasmabetriebs zu beobachten. Ersichtlich wird, dass der Wassergehalt während der Plasmabehandlung ansteigt und im Verlauf wieder leicht abfällt (Abbildung 64 a). Der Anstieg des Wasseranteils kann durch die gegebene Reaktion (Gleichung 4) erklärt werden.



Durch die Reaktion des Ammoniaks mit Ozon wird Wasser gebildet. Der Sauerstoffanteil steigt während der Reaktion an und fällt schließlich im Verlauf wieder ab (Abbildung 64 b). Der Anstieg kann mit der Sauerstoffbildung während der Reaktion begründet werden (Gleichung 4). Der spätere Abfall kann mit der Sauerstoffkonsumierung für die Reaktion (Ozonbildung) aufgeklärt werden. Für den Beleg dieser Erklärung müssen weitere Messpunkte für den Sachverhalt betrachtet werden, was in den folgenden Experimenten vorgenommen wird.

Für den Einsatz des Plasmareinigungsverfahrens im industriellen Bereich soll die entwickelte *PlasmaGreen* Elektronik Einsatz finden. Experimente im Labormaßstab dienen zur Validierung der entwickelten Elektronik im Ammoniak Einsatzgebiet. Unter Berücksichtigung des Einsatzes im industriellen Umfeld wird die Konzentration von 1 Vol.-% Ammoniak gewählt. Zu Beginn werden die Rahmenbedingungen des Experimentes bei einem Volumenstrom von 0,5 L/min und einem Gasgemisch von 1 Vol.-% Ammoniak in synthetischer Luft, sowie die kurzen Pausen zwischen der Änderung der Plasmamaparameter, beibehalten.

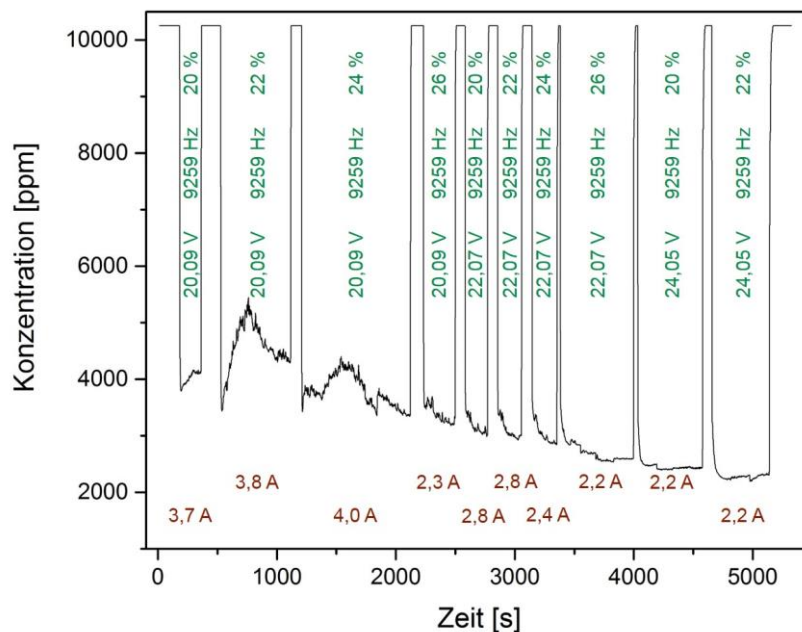


Abbildung 65: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,5 L/min mit *PlasmaGreen* Elektronik unter Variation der Plasmamaparameter

Es erfolgte die Variation der Plasmamaparameter Eingangsspannung in V, Frequenz in Hz und Duty Cycle in % (siehe Kapitel 6). Abbildung 65 zeigt die Messergebnisse der Quarz unterstützten Photoakustischen Spektroskopie mit der Konzentration des Ammoniaks in ppm gegen die Zeit in s. Darüber hinaus ist es mit der *PlasmaGreen* Elektronik möglich eine Strommessung während des Plasmabetriebes durchzuführen. Die Angaben der Ströme sind ebenfalls in Abbildung 65 gezeigt. Im Verlauf des Experimentes werden die Plasmamaparameter variiert. Als erstes erfolgte die Variation des Duty Cycles in 2 % Schritten von 20 % bis 26 %, wobei die Eingangsspannung (20,09 V) und die Frequenz (9259 Hz) konstant gehalten werden (Messung 1 bis 4 in Abbildung 65). Diese Variation wird auch für eine Eingangsspannung von 22,07 V (Duty Cycle 20 % bis 26 %) und 24,05 (Duty Cycle 20 % und 22 %) vorgenommen. Es ist zu erkennen, dass bei einer Eingangsspannung von 20,09 V große Schwankungen der

Konzentration vorliegen. Mit Erhöhung der Eingangsspannung kann eine stabilere Ammoniakreduktion erzielt werden (Abbildung 65). Die Reduktion der Ammoniakkonzentrationen bei einem Volumenstrom von 0,5 L/min liegen zwischen 63 % und 78 % vom Ausgangswert. Tabelle 15 fasst die verwendeten Plasmaparameter und die maximale Reinigung in % zusammen.

Tabelle 15: Maximale Reinigung Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,5 L/min mit *PlasmaGreen* Elektronik unter Variation der Plasmaparameter

Frequenz	Eingangsspannung	Duty Cycle	Strom	Maximale Reinigung
[Hz]	[V]	[%]	[A]	[%]
9259	20,09	20	3,7	63,0
		22	3,8	66,5
		24	4,0	66,6
		26	2,3	68,9
	22,07	20	2,8	70,9
		22	2,8	71,5
		24	2,4	72,3
		26	2,2	75,2
	24,05	20	2,2	76,6
		22	2,2	78,6

Mit steigendem Duty Cycle ist eine Erhöhung der Reinigungseffizienz zu beobachten. Der Stromwert variiert zwischen 2,2 A bis 2,8 A. Messungen mit höheren Stromwerten von 3,7 A bis 4,0 A können den Messungen mit schwankender Ammoniakkonzentration während der Plasmabehandlung zugeordnet werden.

Die Parametereinstellungen von 20,09 V als Eingangsspannung und einem Duty Cycle von 20 % werden des Weiteren unter einer Variation der Frequenz und einem langsameren Volumenstrom von 0,2 L/min beobachtet. Abbildung 66 zeigt die Messergebnisse der Ammoniakkonzentration in ppm der Photoakustischen Spektroskopie gegen die Zeit in s unter Angabe der Stromwerte.

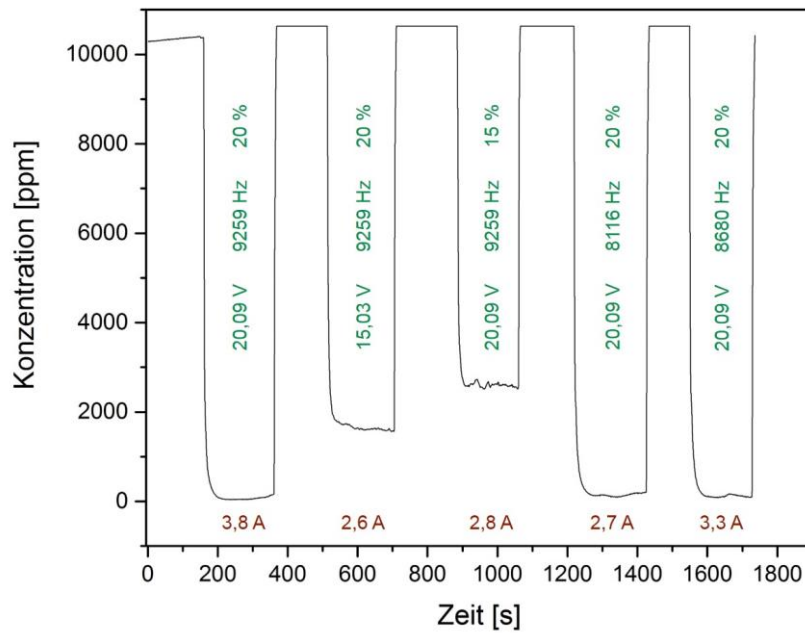


Abbildung 66: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,2 L/min mit *PlasmaGreen* Elektronik unter Variation der Plasmamparameter

In Abbildung 66 ist ersichtlich, dass eine Minimierung des Volumenstroms zu einer direkten Erhöhung der Reinigungseffizienz führt. Bei einem Volumenstrom von nur 0,2 L/min einer Eingangsspannung von 20,09 V, einer Frequenz von 9259 Hz und einem Duty Cycle von 20 % kann eine maximale Ammoniakreduktion von 99,6 % erzielt werden. In Tabelle 16 sind verwendeten Plasmamparameter und die dazugehörigen Reinigungseffizienzen angegeben.

Tabelle 16: Maximale Reinigung Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,2 L/min mit *PlasmaGreen* Elektronik unter Variation der Plasmaparameter

Frequenz	Eingangsspannung	Duty Cycle	Strom	Maximale Reinigung
[Hz]	[V]	[%]	[A]	[%]
9259	20,09	20	3,8	99,6
9259	15,03	20	2,6	85,3
9259	20,09	15	2,8	76,0
8116	20,09	20	2,7	98,6
8680	20,09	20	3,3	99,2

Die gleichen Parameter führen bei einem höheren Volumenstrom von 0,5 L/min lediglich zu einer Ammoniakreduktion von 63,0 %. Auch bei der Plasmagasreinigung von ammoniakhaltigen Gasen ist die Pulsanzahl pro Reaktorfüllung (Gleichung 22 und 23) relevant für die Erklärung des Sachverhalts. Tabelle 17 fasst die Anzahl der Pulse pro Reaktorfüllung im planaren Reaktor unter Verwendung der Frequenzen der *PlasmaGreen* Elektronik zusammen.

Tabelle 17: Pulse pro Reaktor im planaren Reaktor mit *PlasmaGreen* Elektronik bei drei verwendeten Frequenzen im Labormaßstab

Frequenz [Hz]	8116	8680	9259
Volumenstrom [Ln/min]	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung	Pulse pro Reaktorfüllung
0,2	2434,80	2658,00	2777,70
0,5	973,92	1063,20	1111,08

Die drei verwendeten Frequenzen liegen im ähnlichen Bereich und weisen dadurch Pulszahlen pro Reaktorfüllung in der gleichen Größenordnung auf. Dies ist auch in Abbildung 66 und Tabelle 16 zu erkennen. Die Ammoniakreduktion liegt bei gleicher Eingangsspannung und gleichem Duty Cycle im Bereich von 98,6 % bis 99,6 %. Die Effizienz der Reinigung von 98,6 % bei Parametern von 8116 Hz bei einem Volumenstrom von 0,2 L/min ist aufgrund der gleichen Anzahl an Pulsen pro Reaktorfüllung (2434 PpR) vergleichbar mit der Reinigungskraft von 98,7 % unter Einsatz der Elektronik des *Ingenieurbüros Jürgen Klein* bei Parametern von 20 kHz und einem Volumenstrom von 0,5 L/min (2400 PpR).

Auch unter Verwendung der *PlasmaGreen* Elektronik zu Erzeugung des Plasmas wird im Reaktorinnenraum eine weiße Substanz angesammelt, bei der es sich wie zuvor beschrieben

um Ammoniumnitrat handelt. Für die Bestätigung der vorliegenden Reaktion erfolgte auch hier die Analyse des Gasstroms mit Hilfe eines Multigasanalysators mit der Quadrupolmassenspektrometrie. Es werden zur genauen Verifizierung der Reaktion mehrere Einzelspektren aufgenommen. Es kann damit die Konzentrationsänderung von Wasser beobachtet werden. Abbildung 67 zeigt die Messergebnisse der Quadrupolmassenspektrometrie (Partialdruck in mbar gegen den Messpunkt) der Masse 18 u (Wasser) für die unterschiedlichen Plasmaeinstellungen beispielhaft bei 0,2 L/min. Der Verlauf der Wasserkonzentration kann anhand des Partialdrucks beobachtet werden. Es ist der Anstieg und leichte Abfall der Wasserkonzentration im Verlauf der Reaktion zu bemerken (vgl. auch Abbildung 64 a). Durch die vorliegende Reaktion wird Ammoniak nach Gleichung 4 zu unter anderem Wasser umgesetzt.

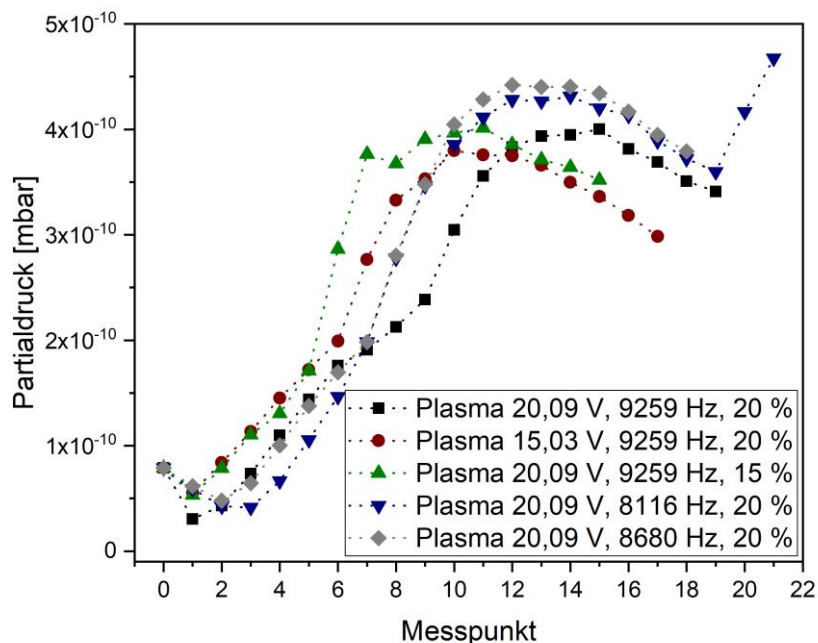


Abbildung 67: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) MGA Masse 18 (Wasser) im planaren Reaktor bei 0,2 L/min mit *PlasmaGreen* Elektronik unter Variation der Plasmamparameter

Abbildung 68 zeigt den Verlauf der Sauerstoffkonzentration anhand des Partialdrucks in mbar. Für die bessere Übersicht sind die jeweiligen Ergebnisse für jede Plasmaeinstellung in einem einzelnen Diagramm dargestellt. Bei allen eingesetzten Plasmaeinstellungen ist ein ähnlicher Verlauf der Sauerstoffkonzentration zu beobachten. Die Sauerstoffkonzentration steigt erst an und fällt im weiteren Verlauf wieder ab (vgl. auch Abbildung 64 b). Bei einer Frequenz von 8116 Hz (Abbildung 67: ▼) ist nach dem Abfall des Sauerstoffgehalts ein weiterer Anstieg zu

bemerken. Sauerstoff wird durch die vorliegende Reaktion gebildet und durch die Bildung von Ozon konsumiert (Gleichung 4).

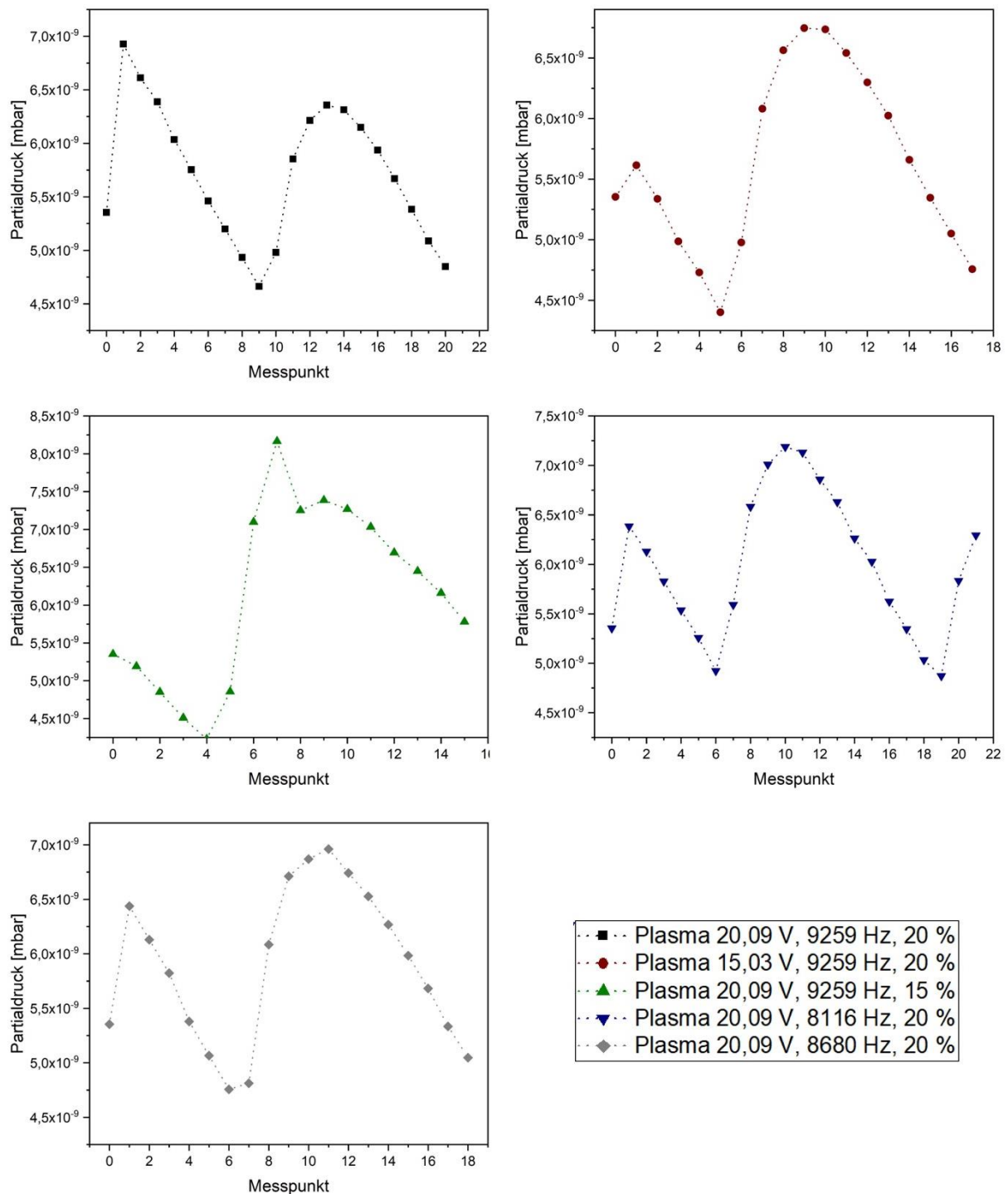


Abbildung 68: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) MGA Masse 32 (Sauerstoff) im planaren Reaktor bei 0,2 L/min mit *PlasmaGreen* Elektronik unter Variation der Plasmamparameter

Auf Grund der vorliegenden Reaktion mit der Bildung eines Feststoffproduktes während der Plasmabehandlung erfolgt die Behandlung eines ammoniakhaltigen Gasgemisches mit Hilfe des Expansionsreaktors vergleichbar zum Schadstoff Schwefelwasserstoff. Abbildung 69 zeigt die Messergebnisse der Quarz unterstützten Photoakustischen Spektroskopie (Konzentration in ppm gegen die Zeit in s) bei einer Gaszusammensetzung von 500 ppm Ammoniak in synthetischer Luft mit einem Volumenstrom von 0,5 L/min. Die Plasmaerzeugung erfolgt mit Hilfe der Elektronik des *Ingenieurbüros Dr. Jürgen Klein* mit stabilen Parametern für diese Reaktorgeometrie von 15 kV und 15 kHz.

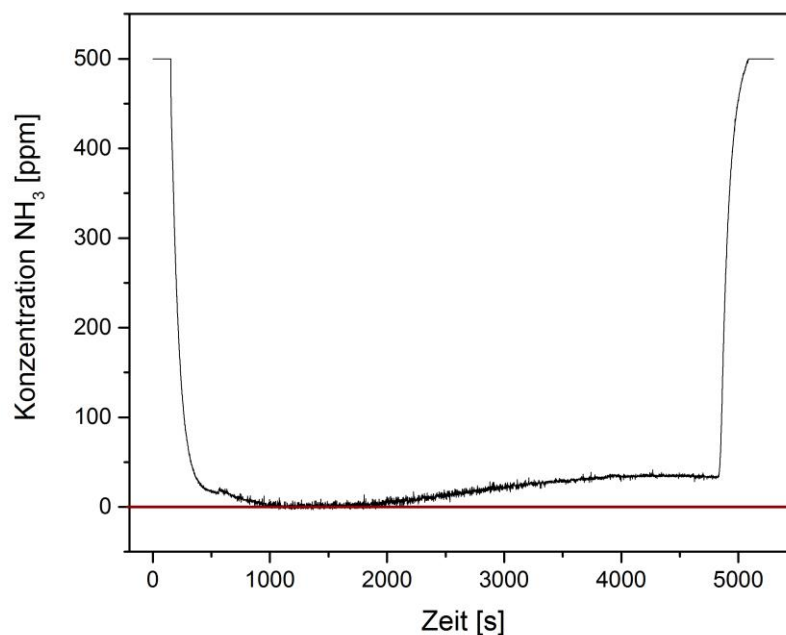


Abbildung 69: Messergebnisse Ammoniakexperiment (500 ppm in syn. Luft) QEPAS im Expansionsreaktor bei 0,5 L/min mit *Jürgen Klein* Elektronik 15 kV und 15 kHz

Zu Beginn der Plasmabehandlung erfolgt ein schneller Abfall der Ammoniakkonzentration zunächst auf eine Konzentration von um 20 ppm. Nach 15 Minuten Plasmabetrieb sinkt die Konzentration auf 0 ppm und es liegt eine Reinigungseffizienz von 100 % vor. Es folgt ein Abschnitt mit kleinen Schwankungen des Ammoniakgehalts zwischen 0 ppm und 4 ppm (99,2 % bis 100 % Reinigung) für 20 Minuten. Anschließend ist ein Anstieg der Konzentration auf Werte um 30 ppm (Reinigung um 94 %) zu beobachten. Die Konzentration bleibt dann für 18 Minuten bis zum Ende der Plasmabehandlung konstant. Da die Feststoffpartikel sehr klein sind, wird für die noch gezieltere Ansammlung des Feststoffproduktes der Innenraum des Expansionstopfes mit einer Cellophanfolie ausgestattet (Abbildung 71). Es erfolgt die Gasbehandlung mit 17 kV und 15 kHz mit Volumenströmen von 0,5 L/min und 1 L/min. In Abbildung 70 a sind die Ergebnisse der Photoakustischen Spektroskopie mit einem

Volumenstrom von 0,5 L/min und in Abbildung 70 b mit einem Volumenstrom von 1 L/min dargestellt.

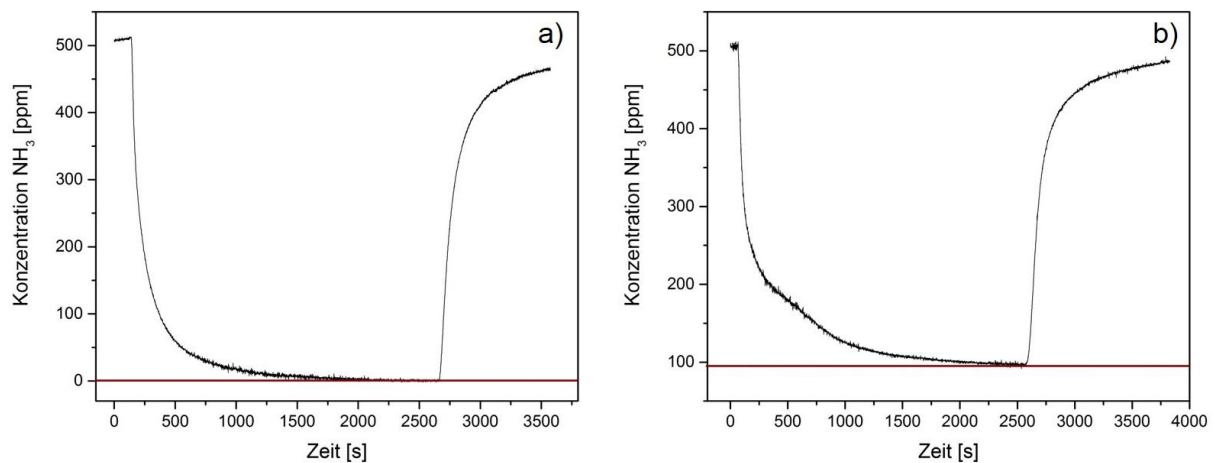


Abbildung 70: Messergebnisse Ammoniakexperiment (500 ppm in syn. Luft) QEPAS im Expansionsreaktor mit Folie bei 0,5 L/min (a) und 1 L/min (b) mit *Jürgen Klein* Elektronik 17 kV und 15 kHz

Durch die Erhöhung der Spannung von 15 kV auf 17 kV und somit die Erhöhung des Energieeintrags kann eine bessere Reinigung erzielt werden. In den ersten sechs Minuten der Plasmabehandlung erfolgt ein schneller Abfall der Konzentration um 79 % (auf 105 ppm) ausgehend von der Anfangskonzentration von 500 ppm (Abbildung 70 a). Nach 32 Minuten fällt der Ammoniakanteil bis auf 0 ppm und es liegt eine 100 %-ige Reinigung vor. Bei Erhöhung des Volumenstroms auf 1 L/min kann eine maximale Reinigung um 81,2 % erreicht werden. Zu Beginn des Plasmaprozesses (nach fünf Minuten) kann eine schnelle Reduktion um 58 % (auf 210 ppm) beobachtet werden (Abbildung 70 b). Auch hier werden nach 32 Minuten stabile Werte zwischen 94 ppm und 103 ppm erzielt.

Nach Durchführung der Experimente sind Feststoffpartikel im Innenraum des Reaktors zu finden. Die Feststoffsubstanz findet sich nach Ende der Experimente am Verschluss des Expansionstopfes (Abbildung 71 a) und im Expansionstopf auf der Folie (Abbildung 71 b und c), wo sie zur Analyse entnommen werden kann. Durch IR- und Ramanspektroskopie kann festgestellt werden, dass es sich um Ammoniumnitrat handelt.

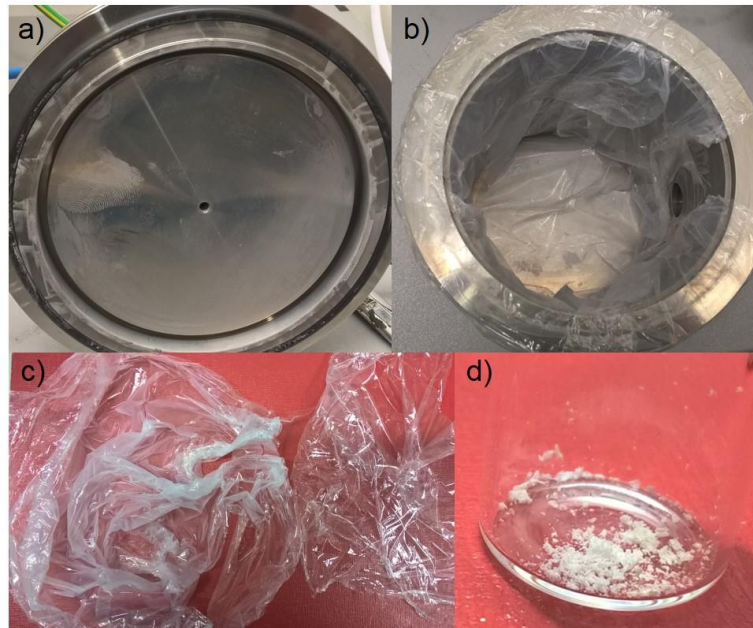


Abbildung 71: Expansionsreaktor nach der Plasmabehandlung (a und b) und gezielter Feststoffsammlung mit Folie (b und c), sowie der gesammelte Feststoff nach der Reaktion (d)

Für die Anwendung im Bereich der Intensivtierhaltung sind noch geringere Konzentrationen relevant. Es werden Ammoniakkonzentrationen im Bereich von 50 ppm bis 60 ppm in synthetischer Luft (Firma *Westfalen AG*) untersucht. Entscheidend ist in Hinblick auf die Anwendung (Intensivtierhaltung Schweinemast) ein hoher Volumenstrom bzw. eine hohe Geschwindigkeit in der Plasmazone. In der Landwirtschaft sind hohe Lufraten zu bearbeiten, weil das Stallklima bestmöglich für die Tiere geregelt wird. Die Realisierung der Rahmenbedingungen erfolgte mit Hilfe des planaren Reaktors. Es werden Volumenströme von 3 L/min (5 m/s) und 6 L/min (10 m/s) gewählt. Für die Erzeugung des Plasmas wird die *PlasmaGreen* Elektronik eingesetzt. Die Plasmaparameter für das Experiment bei 5 m/s werden auf eine Eingangsspannung von 22,07 V, eine Frequenz von 6510 Hz und einem Duty Cycle von 25 % geregelt. Dies entspricht einer Anzahl von 130,2 Pulsen pro Reaktorfüllung (Gleichung 22 und 23). Die Analyse des Gasgemisches wird mit Hilfe der Quarz unterstützten Photoakustischen Spektroskopie durchgeführt. Bei geringen Konzentrationen und zusätzlich hohen Volumenströmen ist die Darstellung der QEPAS-Messergebnisse schwierig. Es kommt zu Schwankungen der Konzentrationen, die bei geringen Konzentrationen mehr ins Gewicht fallen als bei höheren Konzentrationen. Dies ist durch den Vergleich von Abbildung 70 (Volumenstrom 0,5 L/min und 1 L/min) und Abbildung 72 (Volumenstrom 3 L/min und 6 L/min) ersichtlich. Abbildung 72 zeigt die Messergebnisse der Quarz unterstützten Photoakustischen Spektroskopie für den Volumenstrom von 3 L/min (Abbildung 72 a) und 6 L/min (Abbildung 72 b).

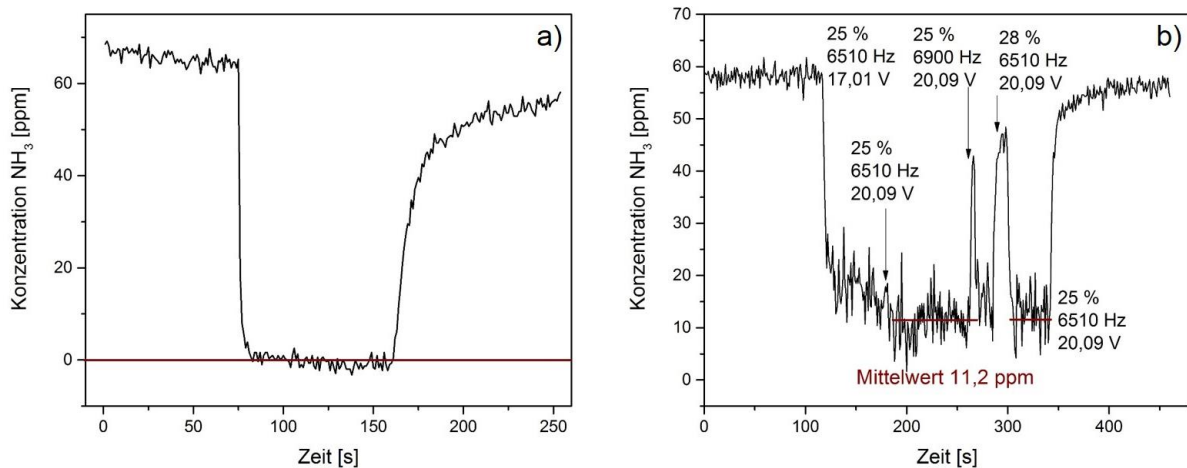


Abbildung 72: Messergebnisse Ammoniakexperiment (50 ppm in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 3 L/min (a) und 6 L/min (b) mit *PlasmaGreen* Elektronik

Bei einer Geschwindigkeit von 5 m/s in der Plasmazone (Abbildung 72 a) erfolgt eine sofortige Reduktion des Ammoniakgehaltes nach Beginn der Plasmabehandlung. Ausgehend von einer Ammoniakkonzentration von 65,5 ppm im Mittel kann die Konzentration um 96 % bis 100 % (2,6 pp bis 0 ppm) reduziert werden. Nach Ende des Plasmabetriebes steigt die Konzentration erst schnell und dann langsamer wieder an. Der Strom liegt bei dieser guten Reinigungseffizienz bei 8,5 A. Bei einer Geschwindigkeit von 10 m/s im Plasmabereich (Abbildung 72 b) erfolgte eine Variation der Plasmaparameter, um auch bei dieser Geschwindigkeit bestmögliche Reinigungsergebnisse zu erzielen. Die verwendeten Plasmaparameter sind Abbildung 72 b zu entnehmen. Die beste Reinigung kann bei einer Eingangsspannung von 20,09 V, einer Frequenz von 6510 Hz und einem Duty Cycle von 25 % beobachtet werden. Für diesen Volumenstrom sind 65,1 Pulse pro Reaktorfüllung vorhanden. Der Mittelwert der Reinigung liegt bei 80,8 % auf 11,2 ppm ausgehend von einer Konzentration von im Mittel 58,2 ppm mit einem Strom von 7,0 A. Andere Parameter (20,09 V, 6900 Hz, 25 % und 20,09 V, 6510 Hz, 28 %) sind aufgrund von Entladungen außerhalb der Plasmazone am äußeren Reaktorbereich nicht einsetzbar und sind durch schnelle Anstiege der Konzentrationen in Abbildung 72 b zu erkennen. Nach Ende der Plasmabehandlung erfolgen auch hier ein erst schneller Anstieg der Ammoniakkonzentration und daraufhin ein langsamer Bereich. Dies ist auch schon in Abbildung 70 bei höheren Konzentrationen von 500 ppm zu beobachten. Der langsame Anstieg der Ammoniakkonzentration kann auf die Nachwirkung des Plasmas zurückgeführt werden. Von den Nachwirkungen des Plasmas wird auch in der Literatur gesprochen, wobei die Behandlung des zu reinigenden Mediums gezielt mit Hilfe der reaktiven Spezies außerhalb der Plasmazone durchgeführt werden kann [92, 93].

Nach Ende des Plasmabetriebes bleiben einige reaktive Spezies erhalten und reagieren erst dann ab. Auch der Ozongehalt bleibt einige Zeit nach Ende der Plasmabehandlung bestehen. Hauptverantwortlich für die Abbaureaktion von Ammoniak im Plasma ist Ozon (Gleichung 4). Ozon kann eine Lebensdauer von einigen Minuten haben und stabil existieren [94]. So ist es also möglich, dass Reaktionen auch nach Ende der Plasmabehandlung stattfinden. Die Nachwirkung findet so lange statt bis kein Ozon als Reaktionspartner mehr vorhanden ist. Es dauert bis zu drei Minuten bis die Konzentration des Ammoniaks wieder ansteigt. Bei geringeren Volumenstrom ist die Nachwirkungszeit langsamer, weil die reaktiven Spezies sowie das Ozon nicht so schnell abtransportiert werden. Dies lässt sich durch Abbildung 72 dem Vergleich zwischen 3 L/min (5 m/s in der Plasmazone) und 6 L/min (10 m/s in der Plasmazone) verdeutlichen.

Durch die Ergebnisse der Laborexperimente kann die Schlussfolgerung getroffen werden, dass das plasmabasierte Reinigungsverfahren unter Ammoniumnitratbildung für den Konzentrationsbereich in der Landwirtschaft gut geeignet ist. Es gelingt eine gute Reduzierung des Ammoniakanteils unter den Gegebenheiten im Labor. Für die weitere Überprüfung der Eignung für die Anwendung in der Landwirtschaft sollen Experimente unter Maststallbedingungen durchgeführt werden.

7.2.2 Ammoniak im Bereich der Schweinemast

Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, die plasmabasierte Gasreinigung für einen Schadstoff unter Betriebsbedingungen im Anwendungsfeld zu validieren. Hauptemittent von Ammoniak ist die Landwirtschaft. Aus diesem Grund wird als Beispielanwendung der Zweig der Landwirtschaft der Intensivtierhaltung gewählt. In diesem Bereich wird unter Hochdruck nach weiteren Möglichkeiten der Emissionsreduzierung gesucht (vgl. Kapitel 2). Für dieses Anwendungsfeld wird das mobile Plasmareinigungssystem entwickelt. Dieses System ermöglicht Experimente direkt vor Ort am Schweinemaststall. Die detaillierte Beschreibung des mobilen Reinigungssystems ist Kapitel 5.3 zu entnehmen.

Des Weiteren erfolgen auf dem Weg der Entwicklung des mobilen Reinigungssystems auch Experimente am Geflügelmaststall. Diese werden in der vorliegenden Arbeit nicht thematisiert, weil ein anderer Reaktortyp sowie Elektronik zur Erzeugung des Plasmas vorlagen. Die Ergebnisse mit diesem Reaktortyp und Elektronik können keine Aussagen zum Erfolg des Verfahrens liefern. Außerdem ist die Geflügelmast in der Handhabung durch die gegebenen Umstände (sehr hohe Luftraten und hohe Staubentwicklung) schwierig. Hier sind vor der Plasmabehandlung erhöhte Aufwände im Bereich der Luftfiltration notwendig.

Für die Untersuchungen am Schweinemaststall werden Reaktorstacks mit zwei Anzahlen an Plasmazonen bzw. Plasmaspalten eingesetzt. Es werden Experimente mit acht und zehn Plasmazonen durchgeführt (vgl. Kapitel 5.3). Das System von gestapelten Plasmaplatten ist in der Literatur beschrieben und auch für die Anwendung in der Gasreinigung von Ammoniak erwähnt [32, 41]. Neben den reaktionstechnischen Gegebenheiten muss auch die Stabilität des Systems gegeben sein um somit eine dauerhafte Funktionalität zu gewährleisten. Besonders vorteilhaft an einem gestapelten Reaktor ist die Skalierbarkeit der Gesamtanlage [41], dies wird besonders für die Wirtschaftlichkeit der Plasmareinigung von Bedeutung sein (Kapitel 8).

Die resultierten Ergebnisse werden zum Teil an unterschiedlichen Messtagen generiert, daher kommt es zu Schwankungen in der Ausgangskonzentration des Ammoniaks. Je nach Phase der Mastperiode bzw. Größe/Gewicht und Alter der Schweine werden unterschiedliche Konzentrationen an Ammoniak durch die Tiere freigesetzt (um 17 ppm bis um 40 ppm) [95]. Auch Tagesschwankungen treten bei der Ammoniakkonzentration durch die Aktivitätszeiten der Schweine auf [96]. Darüber hinaus ist auch die Einstellung der Lüftung im Stall relevant, diese ist abhängig von der Außentemperatur und den Wetterbedingungen allgemein [97]. Für die Experimente am Schweinemaststall werden eine konstante Eingangsspannung von 22,07 V und ein Duty Cycle von 17 % verwendet. In der mobilen Plasmareinigungsanlage ist die Einstellung einer konstanten Frequenz problematisch. Während der Durchführung der Experimente können die besten Reinigungsergebnisse bei hohen Strömen zwischen 9,5 A und

10,3 A beobachtet werden. Das heißt es muss eine konstante elektrische Leistung nach Gleichung 33 vorliegen.

$$P = U \cdot I \quad (33)$$

P: Elektrische Leistung [W], U: Spannung [V], I: Strom [A]

Die elektrische Leistung für eine effektive Reinigung sollte zwischen 209 W und 226 W liegen. Um die elektrische Leistung aufrecht zu erhalten, muss während der Reinigung eine häufige Erhöhung der Frequenz erfolgen. Diese Erscheinung ist in Abbildung 73 mit der Darstellung des Stroms gegen die Zeit in Minuten gezeigt.

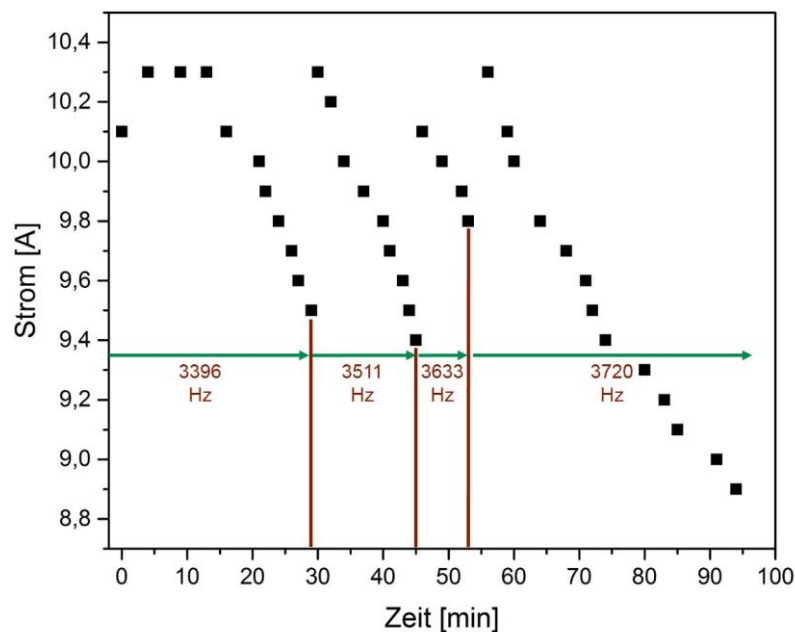


Abbildung 73: Stromverhalten in Zusammenhang mit der Frequenz während der Experimente am Maststall

Es erfolgt die gezielte Untersuchung des Stromverhaltens während der Durchführung der Experimente. Der Strom fiel bis zu einem bestimmten Grenzwert bei 9,5 A ab, daraufhin wird die Frequenz soweit erhöht bis wieder ein Strom über zehn Amper vorliegt. Das Verhalten des Stroms ist über die Zeit deutlich zu erkennen. Der Abfall des Stroms dauert durchschnittlich 15 Minuten bis eine Frequenzerhöhung stattfinden muss. Wenn das ganze System für 30 Minuten pausiert und die gesamte Elektronik zur Plasmaerzeugung ausgeschaltet ist, erholt sich dieses teilweise und es kann wieder bei niedrigeren Frequenzen erneut begonnen werden. Dieses Phänomen könnte auf thermisches Fehlverhalten des Transformators zurückzuführen sein. Während des Plasmabetriebs kommt es zu Temperaturerhöhung seitlich und oben auf dem Transformator (Tabelle 18).

Tabelle 18: Temperaturerhöhungen am Transformator

Zeit	Temperatur	[°C]
[min]	Oben	Seite
0	14,4	16,2
9	16,1	26,7
36	24,4	40,3
54	32,9	51,5

Da es für die Erreichung einer guten Reinigungseffektivität dauerhaft einer Frequenzerhöhung bedarf, wird im Folgenden die genaue Frequenz nicht explizit genannt. Es werden lediglich Frequenzbereiche angegeben. Es wird darauf hingewiesen, dass der Strom immer zwischen 9,5 A und 10 A liegt.

Tabelle 19 fasst die Ergebnisse der Ammoniakreinigung in der mobilen Plasmareinigungsanlage mit acht Plasmaspalten und unterschiedlichen Lüfterstufen (unterschiedliche Volumenströme) zusammen.

Tabelle 19: Ergebnisse der Ammoniakreinigung in der mobilen Plasmareinigungsanlage mit acht Plasmaspalten

	Konzentration NH ₃ [ppm]		Reinigungseffizienz	
	ohne Plasma	mit Plasma	[ppm]	[%]
Lüfterstufe 2 45,2 m³/h	41,1	24,5	16,6	40,4
Lüfterstufe 3 67,8 m³/h	33,4	20,8	12,6	37,7
	21,9	13,2	8,7	39,7
	29,9	20,8	9,1	30,4
	40,8	26,0	14,8	36,3
Lüfterstufe 4 101,7 m³/h	46,1	31,8	14,3	31,0
	44,8	33,5	11,3	25,2
Lüfterstufe 6 158,3 m³/h	46,0	35,1	10,9	23,7
	45,4	35,5	9,9	21,8
	42,5	34,4	8,1	19,1

In Tabelle 19 ist ein Zusammenhang des Volumenstroms mit Reinigungseffizienz ersichtlich. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 74 die Reinigungsleistung in % gegen die Geschwindigkeit des Gases im Plasmabereich in m/s, unter Angabe der dazugehörigen Lüfterstufe (korrelierend zum Volumenstrom), dargestellt.

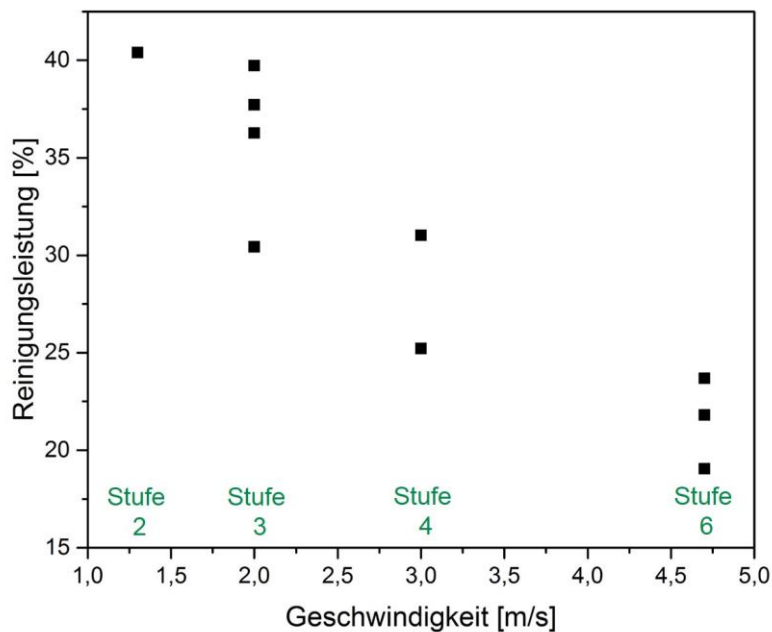


Abbildung 74: Reinigungseffizienz der mobilen Plasmareinigungsanlage in Zusammenhang mit der Strömungsgeschwindigkeit in der Plasmazone mit acht Plasmaspalten

In Abbildung 74 ist zu erkennen, dass das Reinigungsvermögen des Verfahrens mit steigender Gasgeschwindigkeit in der Reaktionszone abnimmt. Die maximale Reinigungseffizienz von 40,4 % tritt bei Lüfterstufe 2 und bei einer Gasgeschwindigkeit von 1,3 m/s auf. Die Effektivität der Plasmareinigung ist reproduzierbar und die einzelnen Untersuchungen bei unterschiedlichen Volumenströmen liegen im gleichen Bereich (Tabelle 19). Dieser Zusammenhang zwischen Volumenstrom und Reinigungsleistung zeigt bereits bei den Laborexperimenten.

Trotz der Frequenzerhöhung erfolgt die Betrachtung der Pulse pro Reaktorfüllung für den Reaktorstack im mobilen Plasmareinigungssystem nach Gleichung 22 und 23. Die Erhöhung der Frequenz muss nur in kleinen Frequenzschritten stattfinden (Abbildung 73). Für ausgewählte Frequenzen sind die Pulse pro Reaktorfüllung in Tabelle 20 zusammengefasst. Innerhalb eines vorliegenden Volumenstroms sind die Pulse pro Reaktorfüllung im gegebenen Frequenzbereich in der gleichen Größenordnung, daher erfolgt die Bildung des Mittelwertes der Pulse pro Reaktorfüllung für jeweils einen vorherrschenden Volumenstrom. Der Bereich der Pulse pro Reaktorfüllung liegt zwischen 8,1 und 28,3.

Tabelle 20: Pulse pro Reaktorfüllung im mobilen Reinigungssystem bei ausgewählten Frequenzen mit acht Plasmazonen

Volumenstrom	Frequenz	Pulse pro Reaktorfüllung	Mittelwert
[m ³ /h]	[Hz]	[]	
45,2	3200	23,9	28,3
	3600	26,8	
	4000	29,8	
	4400	32,8	
67,8	3200	15,9	18,9
	3600	17,9	
	4000	19,9	
	4400	21,9	
101,7	3200	10,6	12,6
	3600	11,9	
	4000	13,3	
	4400	14,6	
158,3	3200	6,8	8,1
	3600	7,7	
	4000	8,5	
	4400	9,4	

Für die weitere Betrachtung der Plasmabehandlung der Abluft aus der Intensivtierhaltung im Bereich der Schweinehaltung werden weitere Experimente mit dem mobilen Plasmareinigungssystem durchgeführt. Es erfolgte die Erhöhung der Reaktionszonen von acht auf zehn Plasmazonen, um eine bessere Reinigungseffektivität zu erzielen. Tabelle 21 fasst die Ergebnisse der Plasmareinigung bei zwei ausgewählten Volumenströmen (67,8 m³/h und 146,9 m³/h) zusammen.

Die maximale Reinigungsleistung beträgt 50,2 % bei einem Volumenstrom von 67,8 m³/h ausgehend von einer Ammoniakkonzentration von 23,9 ppm im Schweinestall. Für diesen Volumenstrom liegt die Reduktion des Ammoniakanteils zwischen 40,4 % und 50,2 % und im Mittel bei 46,2 %.

Tabelle 21: Ergebnisse der Ammoniakreinigung in der mobilen Plasmareinigungsanlage mit zehn Plasmazonen

	Konzentration NH ₃ [ppm]		Reinigungseffizienz	
	ohne Plasma	mit Plasma	[ppm]	[%]
Lüfterstufe 3 67,8 m³/h	28,7	17,1	11,6	40,42
	27,2	14,7	12,5	45,96
	23,9	11,9	12,0	50,21
	24,5	12,7	11,8	48,16
Lüfterstufe 6 158,3 m³/h	25,0	15,1	9,9	39,60
	24,7	16,6	8,1	32,79

Für einen Volumenstrom von 158,3 m³/h beträgt die Reduktion der Ammoniakkonzentration im Mittel 36,2 %. Auch hier werden die Pulse pro Reaktorfüllung betrachtet. Tabelle 22 zeigt die Pulsanzahlen pro Reaktorfüllung im Mittel bei den vorliegenden Frequenzbereichen.

Tabelle 22: Pulse pro Reaktorfüllung im mobilen Reinigungssystem bei ausgewählten Frequenzen mit zehn Plasmazonen

Volumenstrom	Frequenz	Pulse pro Reaktorfüllung	Mittelwert
[m ³ /h]	[Hz]	[]	
67,8	3200	19,9	23,6
	3600	22,4	
	4000	24,8	
	4400	27,3	
158,3	3200	8,5	10,1
	3600	9,6	
	4000	10,6	
	4400	11,7	

Für die Aufklärung der Beziehung zwischen Reduktion der Ammoniakkonzentration und der Pulse pro Reaktorfüllung wird die mittlere Reduktion bei einem Volumenstrom in % gegen die mittlere Anzahl der Pulse pro Reaktorfüllung für einen Volumenstrom bei acht und zehn Plasmazonen aufgetragen (Abbildung 75). Abbildung 75 zeigt einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen der Reduktion der Ammoniakkonzentration und der Pulsanzahl pro Reaktorfüllung.

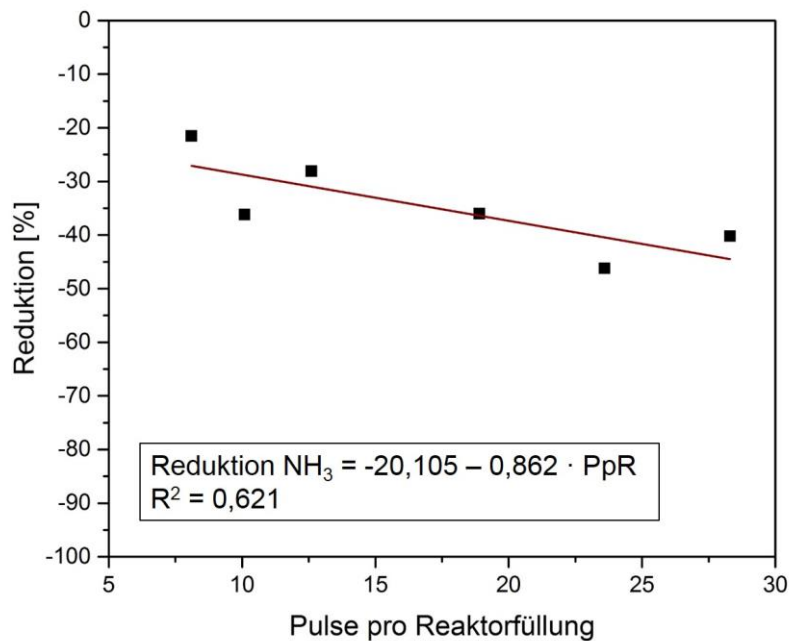


Abbildung 75: Abnahme der Ammoniakkonzentration in Zusammenhang mit Pulsen pro Reaktorfüllung im mobilen Plasmareinigungssystem mit acht Plasmazonen

Die Pulsanzahl bei einem Volumenstrom von 67,8 m³/h bei zehn Plasmazonen ist vergleichbar mit der Anzahl an Pulsen bei einem Volumenstrom von 45,2 m³/h bei acht Plasmaspalten. Auch die Reinigungsleistung ist dabei in der gleichen Größenordnung. Die Reduktion der Ammoniakkonzentration bei einem Volumenstrom von 45,2 m³/h bei acht Plasmazonen liegt bei 40,2 % und bei einem Volumenstrom von 67,8 m³/h bei zehn Plasmazonen im Mittel bei 46,2 % (Tabelle 19 bis Tabelle 22). Des Weiteren kann ein Vergleich zwischen dem Volumenstrom von 158,3 m³/h bei zehn Plasmaspalten und dem Volumenstrom von 101,7 m³/h bei acht Reaktionszonen vorgenommen werden. Die Pulsanzahl liegt auch hier im gleichen Bereich sowie auch die Effizienz der Reinigung. Bei acht Plasmazonen liegt die Reduktion im Mittel bei 28,7 % und bei zehn Plasmazonen bei 36,2 % bei den gegebenen Volumenströmen (Tabelle 19 bis Tabelle 22).

Aus den Messergebnissen der Experimente im Labormaßstab kann die Hypothese aufgestellt werden, dass eine Plasmanachwirkungszeit existiert. Dieses Phänomen soll unter den Maststallbedingungen untersucht werden. Hierfür wird der Abluftstrom aus einem Maststall für 40 Minuten plasmabehandelt und anschließend die Plasmabehandlung gestoppt. Mit Hilfe des Sensorsystems ist es möglich einen Zeitraum von drei Minuten zu beobachten. Alle zehn Sekunden wird die Konzentration des Ammoniaks registriert bis die Messperiode beendet ist. Abbildung 76 zeigt den Verlauf der Ammoniakkonzentration in ppm über der Zeit. Ausgangswert der Ammoniakkonzentration sind 24,5 ppm, diese werden um 48,2 % auf

12,7 ppm reduziert. Die ersten 30 Sekunden nach Abschalten der Plasmabehandlung liegt keine Änderung der Konzentration vor. Ab 40 Sekunden steigt die Konzentration an. Daraufhin kann ein Anstieg der Ammoniakkonzentration um 0,4 ppm bis 0,6 ppm alle zehn Sekunden beobachtet werden. Der Verlauf des Anstiegs kann mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,996 linear angenähert werden. Nach Ende der Messperiode des Sensors ist der Ausgangswert von 24,5 ppm noch nicht erreicht, die Konzentration liegt zu diesem Zeitpunkt bei 21,6 ppm. Es ist davon auszugehen, dass die lineare Regression der Konzentration weiterverläuft und der Ausgangswert nach weiteren 70 Sekunden erreicht werden kann. Somit kann die Hypothese der Plasmanachwirkung als bestätigt angesehen werden.

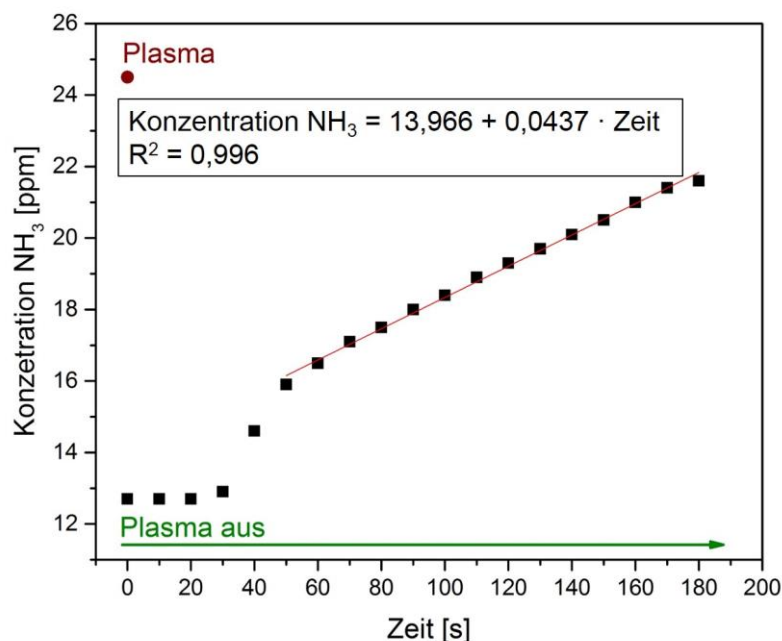


Abbildung 76: Untersuchung der Plasmanachwirkung in Zusammenhang mit der Ammoniakkonzentration nach Abschalten des Plasmas

Abbildung 76 bestätigt die Vermutung aus den Experimenten im Labormaßstab. Da Ozon als Träger der Reaktion weitere Minuten bestehen kann [94], kann auch nach Abschalten des Plasmas eine Abbaureaktion des Ammoniaks stattfinden.

Neben der Analyse der Ammoniakkonzentration wird auch die Bildung von Stickoxiden untersucht. Die Analyse der Stickoxidkonzentration wird mit Hilfe eines mobilen *Dräger MSI EM200+* durchgeführt. Die Konzentration der Stickoxide wird 700 mm nach der Plasmazone im Ausgangsrohr bestimmt. Tabelle 23 fasst die Messergebnisse der Stickoxidanalyse während der plasmabasierten Abluftbehandlung im Schweinemaststall zusammen. Der Luftstrom wird mit acht Plasmazonen behandelt, lediglich bei der Ausgangskonzentration des Ammoniaks von 28,7 ppm in Tabelle 23 erfolgte die Plasmabehandlung mit zehn

Plasmazonen. Diese Messreihe entfällt bei der Betrachtung aufgrund der fehlenden Vergleichbarkeit des vorliegenden Systems.

Tabelle 23: Messergebnisse der Stickoxidanalyse in der mobilen Plasmareinigungsanlage für acht und 10 Plasmazonen im Schweinemaststall

Ausgangskonzentration NH ₃		Ausgangskonzentration NH ₃		Ausgangskonzentration NH ₃	
46,1 ppm		46 ppm		29,9 ppm	
Zeit	NO _x Konzentration	Zeit	NO _x Konzentration	Zeit	NO _x Konzentration
[min]	[ppm]	[min]	[ppm]	[min]	[ppm]
2	1	16	2	3	7
11	2	30	1	10	8
22	3	48	2	15	9
50	3			47	9
Ausgangskonzentration NH ₃		Ausgangskonzentration NH ₃		Ausgangskonzentration NH ₃	
28,7 ppm		26,8 ppm		21,9 ppm	
Zeit	NO _x Konzentration	Zeit	NO _x Konzentration	Zeit	NO _x Konzentration
[min]	[ppm]	[min]	[ppm]	[min]	[ppm]
4	1	5	6	6	12
20	4	28	10	43	11
29	5	45	10	48	12
49	5				

Es ist ein Zusammenhang zwischen der Ausgangskonzentration des Ammoniaks und der Bildung von Stickoxiden zu erkennen. Je höher der Anteil des Ammoniaks ist, desto weniger Stickoxide werden gebildet. Dieser Zusammenhang ist zur Verdeutlichung in Abbildung 77 dargestellt. Die Reaktion von Ammoniak mit Ozon ist für den Abbau des Ammoniaks nach Gleichung 4 verantwortlich. Wenn eine größere Konzentration des Ammoniaks vorliegt, reagiert ein höherer Anteil des produzierten Ozons mit diesem. Wenn nur geringe Konzentrationen von Ammoniak vorhanden sind, bleibt mehr Ozon für andere Reaktionen erhalten. Diese können zum Beispiel die Reaktionen von Stickstoff und Ozon zu Stickstoffmonoxid oder Stickstoffmonoxid und Ozon zu Stickstoffdioxid sein. Diese Reaktionen werden auch in der Literatur von Kogelschatz et al. [98], Bansemer et al. [99] und Fan et al. [100] beschrieben und sind durch Gleichung 26 und 29 in Kapitel 7.1.2 beschrieben.

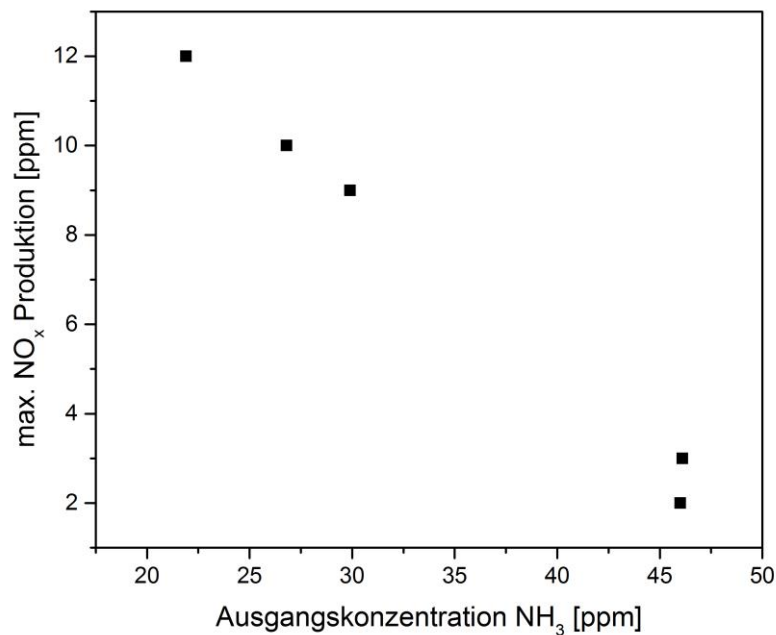


Abbildung 77: Maximale Stickoxidproduktion im Zusammenhang mit der Ammoniakausgangskonzentration im mobilen Plasmareinigungssystem

Nach Durchführung der Experimente am Schweinemaststall mit Hilfe der mobilen Plasmareinigungsanlage wird der eingesetzte Reaktor demontiert und die einzelnen Elektroden untersucht. Wie bereits im Labormaßstab sind auch hier weiße Ablagerungen innerhalb der Plasmazonen auf den Elektroden auffindbar. Abbildung 78 zeigt die weißen Ablagerungen auf der Elektrode nach der Plasmabehandlung. In Abbildung 78 b ist die gesamte Elektrode mit Ablagerungen gezeigt und in Abbildung 78 a in Vergrößerung.

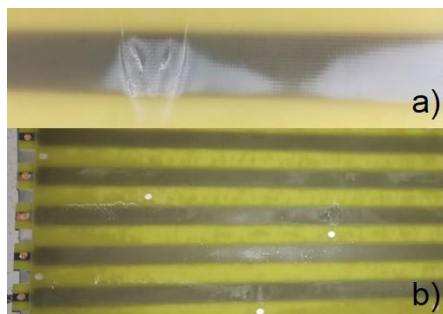


Abbildung 78: Ablagerungen auf der Elektrode nach den Experimenten am Maststall
komplette Ansicht (b) und in Vergrößerung (a)

Durch die Problematik der Aluminiumhydroxidbildung infolge zu hoher Temperaturen, die bereits in Kapitel 5.3 beschrieben sind, muss eine Analyse der weißen Substanz erfolgen. Es soll festgestellt werden, ob es sich bei der weißen Substanz um Aluminiumhydroxid,

Ammoniumnitrat oder ein Gemisch aus beiden handelt. Diese Analyse wird mittels Schwingungsspektroskopie durchgeführt. Abbildung 79 zeigt das Ramanspektrum mit Ramanintensität in beliebigen Einheiten gegen die Wellenzahl in cm^{-1} der weißen Ablagerung. In schwarz ist das Ramanspektrum des Feststoffs dargestellt, der aus dem Reaktor entnommen wird und in rot-gestrichelt die Ammoniumnitratreferenz.

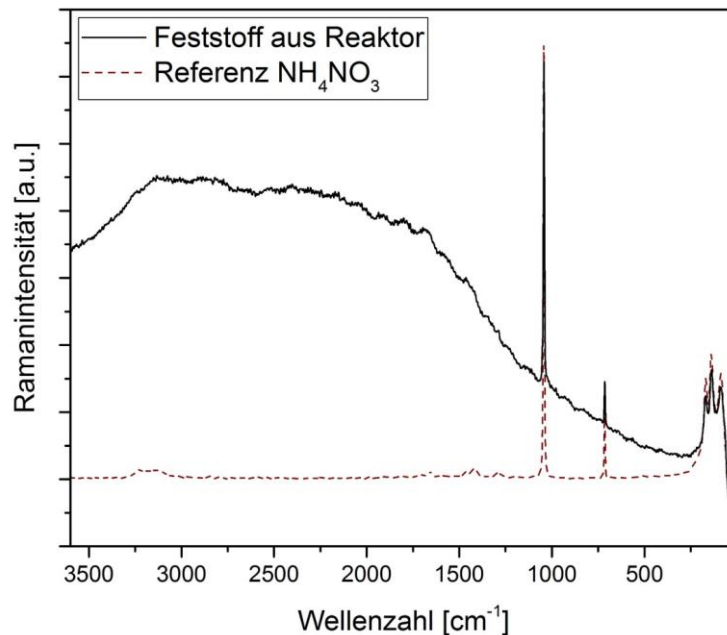


Abbildung 79: Ramanmessung des Feststoffes auf den Elektroden (schwarz) mit Referenzspektrum Ammoniumnitrat (rot gestrichelt)

Mit großer Sicherheit handelt es sich bei der weißen Substanz in der Plasmazone um Ammoniumnitrat. Da das Ramanspektrum nur Banden des Nitrations zeigt (Tabelle 24), wird zusätzlich eine IR-Analyse durchgeführt. Das MIR-Spektrum mit Ammoniumnitratreferenz ist in Abbildung 80 dargestellt. Die Übereinstimmung der Spektren ist klar zu erkennen. Es liegt folglich keine Aluminiumhydroxidbildung vor. Diese Tatsache ist als gut zu bewerten, da es somit nicht zu erhöhten Temperaturen während der Plasmabehandlung gekommen ist. Die möglichen Volumenströme in der mobilen Plasmareinigungsanlage sind als Kühlung für die Elektroden als ausreichend anzusehen.

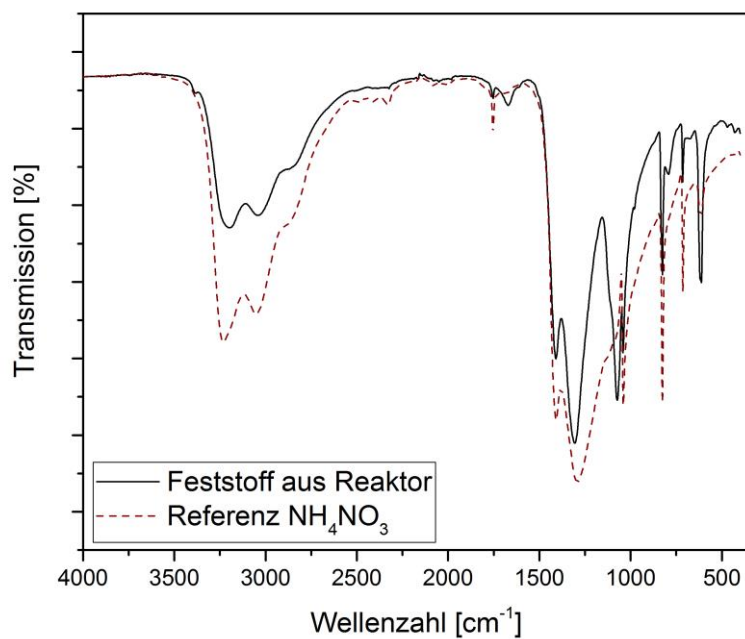


Abbildung 80: MIR-Messung des Feststoffes auf den Elektroden (schwarz) mit Referenzspektrum Ammoniumnitrat (rot gestrichelt)

Tabelle 24 gibt eine Übersicht über die auftretenden IR- und Ramanschwingungen und deren Zuordnung.

Tabelle 24: Zuordnung der IR- und Ramanschwingungen von Ammoniumnitrat [101, 102]

Wellenzahl Raman	Wellenzahl IR	Zuordnung
[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	
89 (m)		Gitterschwingung
137 (m)		Gitterschwingung
171 (m)		Gitterschwingung
714 (m)	715	δ (NO ₃)
1042 (s)	1043	ν_s (NO ₃)
	1305	ν_{as} (NO ₃)
	1411	ν_{as} (NH ₄)
	1754	ν_s (NO ₃) + δ (NO ₃)
	2858	δ (NH ₄)
	3037	ν_s (NH ₄)
	3199	ν_{as} (NH ₄)

8 Der Weg vom Labormaßstab zur Anwendung unter Betriebsbedingungen im Bereich der Intensivtierhaltung am Beispiel der Schweinemast

Mit dem Hintergrund der Anwendungsmöglichkeit der plasmabasierten Abluftreinigung in der Intensivtierhaltung soll eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Plasmatechnologie und der Konkurrenzfähigkeit mit bestehenden Verfahren erfolgen. In der Intensivtierhaltung im Bereich der Schweinemast ist eine aufsteigende Tendenz des Schweinebestands zu beobachten. Seit 1997 ist der Schweinebestand um 14,3 % bis 2014 gestiegen [103]. Im Gegensatz dazu ist die Anzahl der Schweinehalter seit 1997 bis 2014 massiv um 97,9 % gesunken [103]. Es ist also zu bemerken, dass ein Trend hinzu großen Maststallanlagen mit vielen Tierplätzen (TP) vorliegt. Ab einer Anzahl von 2000 TP für Mastschweine ist eine Abluftreinigungsanlage zwingend notwendig [7, 8]. Seit 1997 ist außerdem die Anzahl der installierten Abluftreinigungsanlagen in der Schweinhaltung bis 2013 durchschnittlich um 93 Stück pro Jahr angestiegen [103].

Mit Hilfe der erzielten Ergebnisse, unter den vorherrschenden Bedingungen am Schweinemaststall mit der mobilen Plasmareinigungsanlage, ist es möglich eine Skalierung für höhere Volumenströme vorzunehmen. In einem Schweinemaststall liegt die maximale Luftrate im Sommer gemäß DIN 18910 im Durchschnitt aus acht deutschen zwei- bzw. dreistufigen Abluftreinigungsanlagen bei 88,58 m³/h pro Tierplatz [104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111]. Die mittlere Abscheidegüte von Ammoniak liegt bei diesen acht Anlagen bei 85,4 % [104-111]. Die Emissionsminderung von Ammoniak bei bisherigen Verfahren in der Landwirtschaft muss mindestens 70 % erreichen [112]. Für die Kostenbetrachtung werden in der vorliegenden Arbeit eine Anzahl von 2000 TP angenommen und die Abscheidung von Ammoniak soll vergleichbar mit dem Durchschnitt der acht Abluftreinigungsanlagen sein (um 85 %). Außerdem wird die Betrachtung der Kosten für den Fall der minimalen Ammoniakabscheidung von 70 % durchgeführt.

Mit Hilfe der linearen Annäherung der experimentell ermittelten Werte aus Abbildung 75 wird die Pulsanzahl ermittelt, die für eine Reinigung von 85,6 % (Rechenbeispiel, das nahe am zu erreichenden Wert liegt) notwendig ist. Mit dieser Pulsanzahl kann berechnet werden, welcher Volumenstrom maximal durch einen Reaktorstack mit zehn Spalten und fünf Ebenen hindurch strömen darf, damit die geforderte Pulsanzahl pro Reaktorfüllung vorliegt. Für eine Reinigungsleistung von 85,6 % im Bereich der Intensivtierhaltung mit Ammoniakkonzentrationen von maximal 40 ppm werden 76,2 Pulse pro Reaktorfüllung benötigt. Diese Pulsanzahl entspricht einem maximalen Volumenstrom pro Reaktorstack von

105 m³/h. Für die minimal notwendige Reinigungsleistung von 70 % Ammoniak in der Landwirtschaft werden 59 Pulse pro Reaktorfüllung benötigt. Dies entspricht einem maximalen Volumenstrom von 135 m³/h für einen Reaktorstack mit fünf Ebenen. Für einen Schweinestall mit 2000 Tierplätzen wird ein Volumenstrom von maximal 177.160 m³/h im Sommer benötigt (ausgehend von 88,58 m³/h pro TP gemittelt aus acht deutschen zwei- bzw. dreistufigen Abluftreinigungsanlagen [104-111]). Aus dem gegebenen Volumenströmen kann die Anzahl der nötigen Reaktorstacks für die gezielte Reinigungsleistung nach Gleichung 34 ermittelt werden.

$$N_{\text{Reaktorstack}} = \frac{\dot{V}_{\text{max}}}{\dot{V}_{\text{Reaktorstack}}} \quad (34)$$

$N_{\text{Reaktorstack}}$: Anzahl an nötigen Reaktorstacks [], \dot{V}_{max} : maximaler Volumenstrom für 2000 TP im Sommer [m³/h], $\dot{V}_{\text{Reaktorstack}}$: Volumenstrom, der einen Reaktorstack durchströmen darf, um gewünschte Reinigungsleistung zu erzielen [m³/h]

Aus Gleichung 33 ergibt sich eine Anzahl von 1687 Reaktorstacks für 85,6 % Reinigung und eine Anzahl von 1312 Reaktorstacks für eine Reinigungsleistung von 70 %. Für diese Anzahlen an benötigten Reaktorstacks können, durch die vorliegenden Kosten für die einzelnen Bauteile, die Gesamtkosten für eine Plasmareinigungsanlage berechnet werden. Ein Reaktorstack kostet 274,21 €, die dazugehörige Elektronik für die Erzeugung des Plasmas für einen Reaktorstack kostet 1260,12 € und das Steuergerät für die Elektronik beansprucht 519,87 €. Die Auflistung der Einzelposten für einen Reaktorstack inklusive der Elektronik und der Steuerung sind dem Anhang Tabelle VIII zu entnehmen. Die Kosten für einen Reaktorstack inklusive der notwendigen Elektronik und Steuerung betragen somit 2054,20 €. Dies entspricht Materialausgaben von nahezu 3,5 Millionen Euro für eine Gesamtanlage für einen Schweinemastbetrieb mit 2000 Tierplätzen und einer Reinigungsleistung von 85,6 %. Für eine Reinigungsleistung von 70 % fallen Kosten von knapp 2,7 Millionen Euro für die Anschaffung der Plasmareinigungsanlage an.

Tabelle 25: Zusammenfassung der Anlagenkosten

Reinigungsleistung			
85,6 % (1687 Reaktorstacks)		70 % (1312 Reaktorstacks)	
Kosten [€]		Kosten [€]	
ohne Degression	mit Degression	ohne Degression	mit Degression
3.465.426	2.870.928	2.695.103	2.232.755

Dieser Kostenaufwand kann durch eine Stückkostendegression bei erhöhter Abnahme von Bauteilen zum Teil reguliert werden. Die Einzelposten sind ebenfalls Tabelle VIII im Anhang zusammengestellt. In Tabelle 25 sind die Materialaufwendungen für eine Gesamtanlage zusammengefasst.

Wenn die Ausgaben mit Stückkostendegression betrachtet werden, liegt der Preis für das Plasmareinigungssystem bei 1435,46 € für 85,6 % Reinigungsleistung bzw. 1116,38 € für 70 % Reinigungsleistung pro Tierplatz.

Durch die Preisreduzierung bei hohen Abnahmemengen kann eine Abnahme der Kosten um 17,2 % erreicht werden. Die Haupteinsparungen liegen bei den Kosten für die Transformatoren und für die Hochspannungselektrode. Auch in anderen Bereichen können sicherlich Einsparpotentiale liegen, die durch Verhandlungen sichergestellt werden könnten. Bei den bisher angegebenen Ausgabewerten handelt es sich lediglich um die reinen Materialkosten der Plasmareinigungsanlage. Zu diesen Materialkosten müssen noch Gerüstsysteme und Gehäuse der Gesamtanlage addiert werden. Außerdem müssen für die Kalkulation eines Verkaufspreises Personalkosten, Logistik und Abwicklung sowie Gemeinkosten berücksichtigt werden. Die Investitionskosten für am Markt verfügbare Abluftreinigungsanlagen für große Mastställe ab 1700 Tierplätzen liegen zwischen 78.000 € und 100.000 € [19]. Dies bedeutet, dass eine Plasmareinigungsanlage um den Faktor 27 teurer in der Anschaffung wäre als der Stand der Technik.

Des Weiteren soll ein Vergleich der Betriebskosten zwischen Plasmareinigungsanlage und dem Stand der Technik vorgenommen werden. Am Markt verfügbare Abluftreinigungsanlagen haben Betriebskosten zwischen 15.400 € und 19.200 € im Jahr [19]. Diese Kosten beinhalten Stromkosten, Säureanschaffung, Abwasser- und Wasserkosten sowie Arbeitszeit und mögliche Reparaturen. Für die Bestimmung der Betriebskosten einer Plasmareinigungsanlage wird der Stromverbrauch eines Reaktorstacks mit zehn Plasmazonen und einer Ebene bestimmt. Der Stromverbrauch liegt bei 185 W. Dieser Verbrauch muss für den Gesamtverbrauch eines Reaktorstacks verfünffacht werden, weil fünf Ebenen betrieben werden sollen. Als Grundlage für die Berechnung der Betriebskosten werden 8760 Betriebsstunden (Anlage unter Volllast) und ein Strompreis von 0,12 € angenommen. Für eine Jahreskalkulation muss allerdings berücksichtigt werden, dass eine Abluftreinigungsanlage nicht ganzjährig die gleiche Luftrate bearbeiten muss. Es geht folglich ein Faktor 0,5 bei den Stromkosten für eine Jahresbetrachtung in die Kalkulation ein. In Tabelle 26 sind die jährlichen Betriebskosten für eine Plasmareinigungsanlage zusammengestellt.

Tabelle 26: Kalkulation der jährlichen Betriebskosten basierend auf dem Stromverbrauch für die Plasmareinigungsanlage mit 85,6 % und 70 % Reinigungsleistung

Reinigungsleistung	
85,6% (1687 Reaktorstacks)	70% (1312 Reaktorstacks)
Betriebskosten [€/a]	Betriebskosten [€/a]
820.185	637.868

Für die Kalkulation sind nur die Stromkosten berücksichtigt, eine Erweiterung der Betriebskosten um mögliche Reparaturausgaben oder andere auftretende Kosten kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschätzt werden. Als Beispiele sind hier die Abführung des gebildeten Feststoffproduktes (Ammoniumnitrat) oder mögliche Erneuerungen der Hochspannungselektrode zu nennen. Aus Tabelle 26 ergeben sich jährliche Betriebskosten von 410,10 € bzw. 318,93 € pro Tierplatz. Die Ausgaben nur basierend auf den Stromkosten für die Plasmareinigungsanlage liegen um den Faktor 43 höher als der Stand der Technik. Das Verfahren der plasmabasierten Abluftreinigung bietet zwar einige Vorteile gegenüber den am Markt erhältlichen Abluftreinigungsanlagen, allerdings ist im Bereich der Wirtschaftlichkeit der größte Nachteil zu nennen (Tabelle 25 und Tabelle 26). Durch das Plasmareinigungsverfahren soll eine zuverlässige und wartungsarme Abluftreinigung gewährleistet werden. Die Zuverlässigkeit anderer Abluftreinigungsanlagen ist des Öfteren nicht gegeben und kann ein Vorteil der neuen Technologie sein [18]. Ein weiterer Vorteil des plasmabasierten Reinigungsverfahrens ist die Möglichkeit der Umsetzung weiterer Schadstoffe im Bereich der Landwirtschaft. Die Bildung von Schwefelwasserstoff, vor allem in der Schweinemast, sowie die Freisetzung von einer Vielzahl an Bioaerosolen sind dabei relevant. In der Literatur ist der gezielte Abbau von Bioaerosolen bekannt [113, 114, 115, 116] und kann mit Hilfe der Plasmatechnologie im gleichen Schritt wie die Ammoniakzersetzung erfolgen. Dies ist vor allem auch in Hinblick auf die Gesundheit der umliegenden Anwohner eines Maststalles und für die Tiergesundheit bedeutsam [117].

Für die Umsetzung der Plasmatechnologie in der Landwirtschaft müssen Einsparpotentiale aufgedeckt werden. Vor allem in den Betriebskosten muss die Möglichkeit zur Einsparung von Ausgaben in der Zukunft gegeben sein. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Technologie ist die gezielte Nutzung der Plasmanachwirkungszeit (Abbildung 76). Wenn die Plasmaanlage nicht durchgängig betrieben werden muss, liegen hier Einsparpotentiale vor. Notwendig für das Nutzen der Plasmanachwirkungszeit ist eine Steuerung der Plasmaerzeugung und damit verbunden eine Sensorik, die ein Abschalten und

wieder Einschalten des Betriebes anhand der Ammoniakkonzentration automatisiert. Des Weiteren können weitere Stückkostendegressionen bei großen Abnahmemengen verhandelt werden, sodass auch die Investitionen für die Gesamtanlage geringer werden können. Festzuhalten ist, dass zu diesem Zeitpunkt der Einsatz der Plasmatechnologie in der Landwirtschaft zwar technisch umsetzbar, aber wirtschaftlich nicht vorteilhaft ist. Für Anwendungsgebiete mit einer geringeren Luftrate kann das Plasmaverfahren dennoch von großem Interesse sein. Zum Beispiel für industrielle Prozesse, bei denen Ammoniak gebildet wird, kann das plasmabasierte Verfahren zur Abluftreinigung Anwendung finden.

9 Zusammenfassung

In der heutigen Zeit haben die Luftqualität und Luftreinhaltung einen großen Stellenwert. Es wird verstärkt nach neuen Möglichkeiten zur Umsetzung der gesetzten Ziele bezüglich der Verbesserung der Luftqualität gesucht. Diese Dissertation liefert einen Beitrag zur Anwendung einer Plasmatechnologie und Aufklärung von Reaktionen zur Abluftreinigung basierend auf dielektrisch behinderten Entladungen. Es wird die Zersetzung unterschiedlicher Luftschadstoffe im Labormaßstab untersucht und das Plasmaverfahren für die Anwendung validiert. Jeder Luftschadstoff weist bei der Zersetzung andere Reaktionsmechanismen auf. Dafür werden unterschiedliche Reaktortypen entwickelt und an die Anforderungen des Zersetzungsmechanismus des jeweiligen Schadstoffs im Plasma angepasst. Die Erzeugung des dielektrisch behinderten Plasmas erfolgt zu Beginn mit kommerziell erwerblicher Elektronik. Während der Projektlaufzeit des EXIST Forschungstransfers *PlasmaGreen* (Förderkennzeichen: 03EFHNI056) wurde durch das Projektteam eine neue Elektronik zur Erzeugung des Plasmas entwickelt. Diese Elektronik wird im Rahmen der Arbeit genutzt und für den Einsatz in der Abluftreinigung verifiziert und stetig weiterentwickelt.

In der vorliegenden Dissertation erfolgt die Betrachtung der Entfernung schwefelhaltiger Schadstoffe und als weitere schädliche Emission die Untersuchung der Zersetzung von Ammoniak.

Für Schwefelwasserstoff wird das Plasmaverfahren in Hinblick auf das Anwendungsgebiet der Biogasentschwefelung geprüft. Eine Entschwefelung von Biogasgemischen von bis zu 96,1 % ist im Labormaßstab unter der Bildung von Schwefel als Feststoff erfolgreich gelungen. Die Entschwefelung erfolgt unter Einsatz eines Expansionsreaktors zur gezielten Entfernung des gebildeten Schwefels aus der Plasmazone. Zu bemerken ist die Bestätigung einer Methanbildung von bis zu 4,6 %, ausgehend von 50 % Methan im Gasgemisch, mit einer weiteren Analysemethode, die für dieses Anwendungsfeld besonders relevant ist. Ausgehend von einem Schadstoff gelingt mit der Plasmatechnologie eine Aufwertung des Gases durch die Erzeugung von zusätzlichen Energieträger Methan.

Darüber hinaus wird Schwefeldioxid mit dem Plasmaverfahren behandelt. Für diesen Schadstoff wird eine neue Möglichkeit zur Entschwefelung entwickelt. Diese kann zum Beispiel im maritimen Verkehrssektor zur Entschwefelung von Schiffsdiesellabgasen eingesetzt werden. Auch andere schwefeldioxidhaltige Abgase können in Zukunft mit Hilfe des Plasmaverfahrens entschwefelt werden. Die Entschwefelung für Schwefeldioxid wird im Labormaßstab und auch unter Dieselmotorbedingungen unter Einsatz von Calciumcarbonat aussichtsreich mit einer Entschwefelungseffizienz von bis zu 100 % durchgeführt. Des

Weiteren kann im Bereich der Dieselmotoranwendung indirekt die Entfernung von Ruß gezeigt werden, was zur Erteilung eines Patentes führte [81]. Für schwefelhaltige organische Verbindungen kann der Grundstein für eine neue Anwendung in der Lebensmittelproduktion (Zwiebelverarbeitung) gelegt werden. Die tränenreizende Verbindung Propanthialoxid aus Zwiebeln kann mit Hilfe einer Plasmabehandlung zersetzt und unschädlich gemacht werden. Dieses Verfahren zur Plasmabasierten Zersetzung von Reizstoffen wurde ebenfalls zum Patent eingereicht [91].

Des Weiteren wird in dieser Dissertation die Zersetzung und Entfernung des Schadstoffs Ammoniak, sowohl im Labormaßstab als auch unter Bedingungen im Anwendungsgebiet der Intensivtierhaltung untersucht. Im Labormaßstab können unterschiedliche Konzentrationen von Ammoniak im Gasgemisch erfolgreich unter Bildung von Ammoniumnitrat zu 100 % umgesetzt werden. Es wird die neu entwickelte *PlasmaGreen* Elektronik zur Plasmaerzeugung eingesetzt und verifiziert. Für die Reinigung von Ammoniakemissionen wird außerdem ein mobiles Plasmareinigungssystem entwickelt und aufgebaut. Mit dieser mobilen Plasmaanlage werden Experimente an einem Schweinemaststall mit Reinigungsleistungen von bis zu 50,1 % durchgeführt. Es wird sowohl im Labormaßstab als auch bei der Behandlung von Schweinestallabluft die Plasmanachwirkung nach Abschalten des Plasmabetriebes beobachtet und als mögliches Einsparpotential beim Stromverbrauch identifiziert. Anhand der generierten Daten unter Betriebsbedingungen kann eine Hochskalierung und wirtschaftliche Betrachtung des Verfahrens vorgenommen werden. Die Investitionskosten für eine Plasmareinigungsanlage mit einer Reinigungseffizienz von 85,6 % betragen 1435,46 € pro Tierplatz mit jährlichen Betriebskosten basierend auf dem Stromverbrauch von 410,10 € pro Tierplatz. Zum bisherigen Zeitpunkt gibt es im landwirtschaftlichen Anwendungsfeld Optimierungspotential hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit. Im Bereich von industriellen Prozessen kann das Plasmaverfahren Anwendung finden. Die Luftraten sind dabei um ein Vielfaches geringer und die Skalierung der Anlage deutlich erleichtert im Vergleich zur landwirtschaftlichen Einsatzgebiet.

Die Plasmatechnologie bietet eine neue vielversprechende Möglichkeit für Reinigung von Abgasen. Es können mit diesem Verfahren eine Vielzahl von Anwendungsfeldern adressiert werden. Im Anwendungsbereich von Ammoniakemissionen wurden die ersten Schritte zur Anwendung unter Betriebsbedingungen aussichtsreich durchgeführt. Für die Entfernung von Ruß aus Abgasen wurde mit Hilfe des Plasmaverfahrens eine innovative Möglichkeit eruiert, was zur Erteilung eines Patents führte.

10 Ausblick

Die Plasmatechnologie soll auch weiterhin in der Abluftreinigung eingesetzt und optimiert werden. Im Bereich der Ammoniakemissionen soll eine experimentelle Studie im größeren Maßstab durchgeführt werden. Dazu wird ein Funktionsmuster konstruiert, das einen größeren Teilstrom der Gesamtluft im Schweinemaststall behandeln kann. Mit dem Einsatz von zehn bis 20 Reaktorstacks können bis zu 2100 m³/h mit einer Reinigungseffizienz von 85,6 % umgesetzt werden. Dieses Funktionsmuster soll bei einem kooperierenden Schweinehalter aufgebaut und dauerhaft betrieben werden. Der schematische Aufbau des Funktionsmusters ist in Abbildung 81 dargestellt.

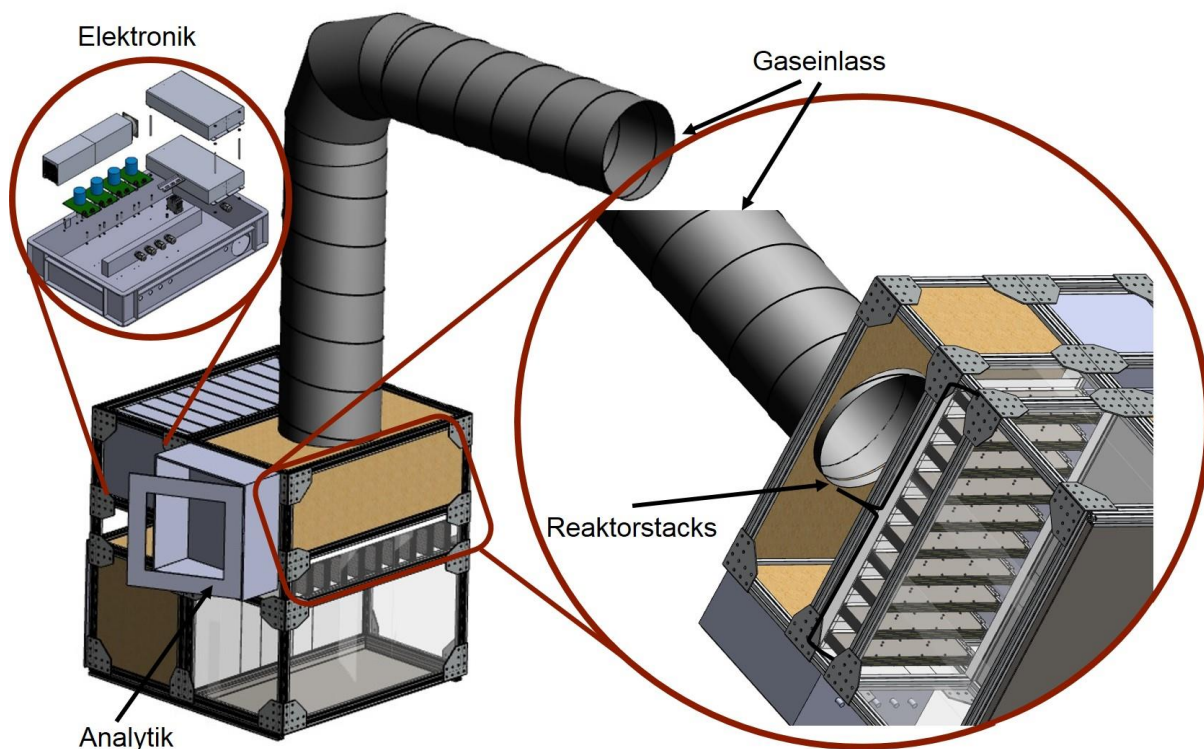


Abbildung 81: Schematischer Aufbau des geplanten Funktionsmusters für die Intensivtierhaltung

Das Funktionsmuster besteht aus Aluminiumprofilen als Gerüst. In dieses Gerüst werden die Reaktorstacks sowie die Elektronikkomponenten eingebaut. Durch ein Rohr wird die Abluft in das Reinigungssystem geführt. Durch die Testphase über einen Zeitraum von mehreren Wochen am Schweinestall können Aussagen über die Stabilität der Gesamtanlage und über die Effektivität der Reinigungsleistung, sowie die Wirtschaftlichkeit getroffen werden.

Die Thematik der Rußentfernung mit Hilfe der Plasmatechnologie wird vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen des Zentralen

Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM) gefördert (Förderkennzeichen: ZF44331901CL7). Die Bearbeitung des Projektes erfolgt in Kooperation mit einem mittelständischen Unternehmen und am Ende der Projektlaufzeit soll ein marktfähiges Produkt für das Anwendungsfeld im maritimen Verkehrssektor einsetzbar sein.

Für den Bereich der schwefelhaltigen organischen Verbindungen (Zwiebelreizstoff) sollen weitere Experimente im Labormaßstab für ein besseres Verständnis der ablaufenden Reaktion durchgeführt werden. Außerdem soll mit Hilfe eines Kooperationspartners die Möglichkeit des Einsatzes der Plasmatechnologie in der Lebensmittelproduktion vor Ort bei einem Industriepartner untersucht werden. Die Plasmatechnologie soll dabei vor allem dem Personenschutz bei der Zwiebelproduktion dienen.

Im Anwendungsgebiet der Biogasbehandlung und -aufbereitung sind noch andere, organische Verbindungen problematisch. Angetrieben von Kooperationspartnern soll eine Möglichkeit zur Entfernung von Terpenen aus dem Biogas gefunden werden. Terpene sind langkettige, organische Verbindungen, die die bisher eingesetzten Aktivkohlefilter schädigen und schnell zusetzen. Durch den Einsatz des Plasmaverfahrens kann es eine Möglichkeit zur Entschwefelung und Zersetzung der Terpene geben. Erste Laborexperimente zeigen, dass eine Zersetzung im Plasma stattfindet. Die vorliegenden Reaktionen müssen verstanden werden und die Konstruktion eines möglichen Reaktors für weitere Experimente muss erfolgen.

Weiterhin sollen Untersuchungen von der Zersetzung von Schwachgas, also der Abbau von nicht brennfähigen Methan, weitergeführt werden.

11 Literatur

- [1] Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und Rates über Luftqualität und saubere Luft für Europa, Artikel 2, Absatz 2, **2008**.
- [2] Strategie Europa 2020, **2010**.
- [3] Richtlinie EU 2016/2284 des Europäischen Parlaments und Rates über die Reduktion der nationalen Emissionen bestimmter Luftschadstoffe, zur Änderung der Richtlinie 2003/35/EG und zur Aufhebung der Richtlinie 2001/81/EG, **2016**.
- [4] P. Gniffke, *Daten zur Umwelt: Daten der deutschen Berichterstattung atmosphärischer Emissionen-Luftschadstoffe 1990-2016*, Umweltbundesamt, **2018**.
- [5] German Emission Inventory, *Emissionstrends*, **2018**.
- [6] Vereinte Nationen, Leitfaden zur Vermeidung und Verringerung von Ammoniakemissionen aus landwirtschaftlichen Quellen, **2014**.
- [7] Land Niedersachsen, Durchführung immissionsschutzrechtlicher Genehmigungsverfahren; Abluftreinigungsanlagen in Schweinehaltungsanlagen und Anlagen für Mastgeflügel sowie Bioaerosolproblematik in Schweine- und Geflügelhaltungsanlagen, **2015**.
- [8] 4. BImSchV, Anhang 1, **2013**.
- [9] Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (*Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, TA-Luft*), **2018**.
- [10] Umweltbundesamt, *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990*, **2018**.
- [11] Göteborg-Protokoll zur Verringerung von Versauerung, Eutrophierung und bodennahen Ozon, **1999**.
- [12] Änderung des Göteborg-Protokoll zur Verringerung von Versauerung, Eutrophierung und bodennahen Ozon, **2012**.
- [13] Umweltbundesamt, *Artikel Seeschifffahrt*, **2016**.
- [14] Richtlinie 2006/339/EG, *Empfehlung der Kommission über die Förderung der Landstromversorgung von Schiffen an Liegeplätzen in den Häfen der Gemeinschaft*, **2006**.
- [15] Richtlinie 2005/33/EG des Europäischen Parlaments und Rates zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG hinsichtlich des Schwefelgehalts von Schiffskraftstoffen, **2005**.
- [16] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie Band 1: Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, 103. Auflage, **2017**, de Gruyter.

-
- [17] W. Legrum, *Riechstoffe, zwischen Gestank und Luft-Vorkommen, Eigenschaften und Anwendungen von Riechstoffen und deren Gemischen*, 2. Auflage, **2015**, Springer Spektrum.
 - [18] L. Broer, *Abluftwäscher-fehlende Pflege kommt teuer*, **2012**, LUFA-Nord-West, SUS.
 - [19] KTBL-Schrift 451, *Abluftreinigung für Tierhaltungsanlagen, Verfahren-Leistung-Kosten*, **2006**.
 - [20] KTBL-Tagungsschrift, *Aktuelle rechtliche Rahmenbedingungen für die Tierhaltung*, **2017**, 14. KTBL-Tagung.
 - [21] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), *GESTIS-Stoffdatenbank, Schwefelsäure (08.01.2019)*.
 - [22] Landwirtschaftskammer Niedersachsen, *Nährstoffbericht für Niedersachsen 2016/17*, **2018**.
 - [23] K. Görner, K. Hübner, *Gasreinigung und Luftreinhaltung*, 1. Auflage, **2002**, Springer.
 - [24] N. Ebeling, *Abluft und Abgas: Reinigung und Überwachung*, 1. Auflage, **1999**, Wiley-VCH.
 - [25] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), *Leitfaden Biogasaufbereitung und –einspeisung*, 5. Vollständig überarbeitete Auflage, **2014**.
 - [26] U. Stroth, *Plasmaphysik-Phänomene, Grundlagen, Anwendungen*, 1. Auflage, **2011**, Vieweg+Teubner.
 - [27] Z. Li, H. Li'an, Y. Linsong, *Plasma Sci. and Tech.*, **2003**, 5, 5, 1961-1964.
 - [28] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. And Plasma Process.*, **2003**, 23, 1-46.
 - [29] A. Chiroko, A. Gutsol, A. Fridman, *Pure Appl. Chem.*, **2005**, 77, 2, 487-495.
 - [30] N. Jidenko, M. Petit, J.-P. Borra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2006**, 39, 281-293.
 - [31] U. Kogelschatz, B. Eliasson, W. Egli, *J. Phys. IV France* 7, **1997**, C4, 47-66.
 - [32] S. Müller, R.-J. Zahn, *Contrib. Plasma Phys.*, **2007**, 47, , 520-529.
 - [33] W. Siemens, *Ann. Phys. Chem.*, **1857**, 102, 66.
 - [34] A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2005**, 38, R1-R24.
 - [35] A. Fridman, *Plasma Chemistry*, 1. Auflage, **2012**, Cambridge University Press.
 - [36] S. Masuda, *Pure and Appl. Chem.*, **1988**, 60, 5, 727-731.
 - [37] S. Ya-Bing, L. Min, *Plasma Sci. and Tech.*, **2000**, 2,2, 187-194.
 - [38] E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, V. A. Biityurin, *Plasma Chem. and Plasma Process.*, **1996**, 16, 2, 227-247.
 - [39] J. Teply, M Dress.er, J. Janca, C. Tesar, *Plasma Chem. and Plasma Process.*, **1995**, 15, 3, 465-479.
 - [40] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, A. Kuthi, C. P. Burkhardt, J. R. Bayless, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1997**, 6, 251-259.

-
- [41] R. Brandenburg, V. V. Kovacevic, M. Schmidt, R. Basner, M. Kettlitz, G. B. Sretenovic, B. M. Obradovic, M. M. Kuraica, K.-D. Weltmann, *Contrib. Plasma Phys.*, **2014**, 54, 2, 202-214.
- [42] M. B. Chang, T. D. Tseng, *J. Environ. Eng.*, **1996**, 112, 41-46.
- [43] H. Ma, P. Chen, R. Ruan, *Plasma Chem. and Process.*, **2001**, 21, 4, 611-624.
- [44] L. Xia, L. Huang, X. Shu, R. Zhang, W. Dong, H. Hou, *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 152, 113-119.
- [45] I. Traus, H. Suhr, *Plasma Chem. and Plasma Process.*, **1992**, 12, 3, 275-282.
- [46] E. L. Reddy, V. M. Biju, C. Subrahmanyam, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 2204-2209.
- [47] T. Nunnally, K. Gutsol, A. Rabinovich, A. Fridman, A. Gutsol, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **2014**, 39, 12480-12489.
- [48] S. K. Dhali, I. Sardja, *J. Appl. Phys.*, **1991**, 69, 9, 6319-6324.
- [49] M. Been Chang, J. H. Balbach, M. J. Rood, M. J. Kushner, *J. Appl Phys.*, **1991**, 69, 8, 4409-4417.
- [50] H. Ma, P. Chen, M. Zhang, X. Lin, R. Ruan, *Plasma Chem. and Plasma Process.*, **2002**, 22, 2 239-254.
- [51] L. Jingjing, W. Xiaohua, Y. Xingcheng, R. Mingzhe, *Plasma Sci. and Technol.*, **2005**, 7, 5, 3073-3077.
- [52] I. K. Ahmad, A. E. Wallis, J. C. Whitehead, *High Temp. Mat. Processes*, **2003**, 7, 487-499.
- [53] J. Jarrige, P. Vervisch, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2007**, 27, 241-255.
- [54] G. Wiegleb, *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis-Messgeräte, Sensoren, Anwendung*, 1. Auflage, **2016**, Springer Vieweg.
- [55] A. Miklos, P. Hess, *Analytical Chemistry*, **2000**, 72, 30a-37a.
- [56] M. Mordmüller, M. Köhring, W. Schade, U. Willer, *Appl. Phys. B*, **2015**, 119, 111-118.
- [57] M. Köhring, A. Pohlkötter, U. Willer, M. Angelmahr, W. Schade, *Appl. Phys. B*, **2011**, 102, 133-139.
- [58] P. Gründler, *Chemische Sensoren-Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Ingenieure*, **2004**, Springer Verlag.
- [59] ExTox Gasmess-Systeme GmbH, *Betriebsanleitung ExTox Messkonzept NH₃-Stable*, **2017**.
- [60] Dräger Safety AG & Co. KGaA, *Bedienungsanleitung Dräger-Röhrchen Ammoniak 5/b und 2/a*.
- [61] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, **2007**, de Gruyter.
- [62] F.-M. Schnepel, *Chemie in unserer Zeit*, **1979**, 13, 2, 33-42.

-
- [63] M. Hesse, H. Meyer, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, 7. Auflage, **2005**, Thieme Verlag.
- [64] M. Unseld, C. Szepanski, A. Lindermeier, W. Maus-Friedrichs, S. Dahle, *Chem. Eng. Technol.*, **2017**, 40, 2, 333-339.
- [65] H.-B. Horlacher, U. Helbig, *Rohrleitungen 1- Grundlagen, Rohrwerkstoffe, Komponenten*, 2. Auflage, **2016**, Springer Vieweg Verlag.
- [66] R. L. Frost, H. D. Ruan, J. T. Klopogge, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2001**, 32, 9, 745-750.
- [67] P. A. Schröder, *CMS Workshop Lectures- Teaching Clay Science*, **2002**, 11, 181-206.
- [68] D. A. Riesgraf, M. L. May, *Applied Spectroscopy*, **1978**, 32, 4, 362-366.
- [69] M. Wilkens, *Anwendung von DBE-Plasmen zur Biogasentschwefelung*, Masterarbeit, **2015**, TU Clausthal.
- [70] S. V. Kudryashov, A. Y. Ryabov, A. N. Ochered'ko, E. E. Sirotkina, *AIP Conf. Proc.* **2018**, 2051, 020157, 1-4.
- [71] R. Steudel, *Spectrochimica Acta*, **1974**, 31A, 1065-1073.
- [72] R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Z. Naturforsch.*, **1978**, 33a, 951-958.
- [73] K. Gutsol, T. Nunnally, A. Rabinovich, A. Fridman, A. Starikovskiy, A. Gutsol, A. Kemoun, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 1335-1347.
- [74] R. Mingzhe, L. Dingxin, W. Xiaohua, W. Junhua, *Plasma Sci. and Tech.*, **2007**, 9, 6, 717-720.
- [75] T. Wang, H. Liu, X. Zhang, H. Xiao, B. Sun, *Journal of Chem. Eng. Of Japan*, **2017**, 50, 9, 702-709.
- [76] J. Wang, H. Yi, X. Tang, S. Zhao, F. Gao, R. Zhang, Z. Yang, *Energy Fuels*, **2017**, 31, 9675-9683.
- [77] L. Yang, K. Lian, X. Zhang, Y. Li, C. Q. Jia, B. Zhao, X. Ma, *Chemical Engineering Research and Design*, **2019**, 143, 170-179.
- [78] G. Bin, L. Tao, *Nature Environment and Pollution Technology*, **2017**, 16, 3, 981-987.
- [79] A. Abdelaziz, T. Ishijima, N. Osawa, T. Seto, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **2019**, 39, 165-185.
- [80] G. I. Razdyakonova, O. A. Kokhanovskaya, V. A. Likhonov, *International Conference on Oil and Gas Engineering*, **2015**, Elsevier Verlag.
- [81] M. Unseld, S. Dahle, W. Maus-Friedrichs, *Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Ruß aus Gas*, **2016**, DE102016223583B3.
- [82] G. Behrens, L. T. Kuhn, R. Ueb, A. H. Heuer, *Spectroscopy Letters*, **1995**, 28, 6, 983-995.
- [83] J. Bensted, *Journal of the American Ceramic Society*, **1976**, 59, 3-4, 140-143.
- [84] Y. Liu, A. Wang, J. J. Freeman, *40th Lunar and Planetary Science Conference*, **2009**.

-
- [85] C. Kipp, E. Bergmann, *Grundl. Landtechnik*, **1985**, 35, 5, 170-176.
 - [86] W. Kind, E. Jacob, W. Müller, *MTZ-Motortechnische Zeitschrift*, **2001**, 62, 1, 70-78.
 - [87] D. Nguyen, V. Nguyen, I. Heo, Y. Mok, *Journal of Indus. and Eng. Chem.*, **2019**, 72, 400-407.
 - [88] W. Legrum, *Riechstoffe, zwischen Gestank und Duft Vorkommen, Eigenschaften und Anwendungen von Riechstoffen und deren Gemischen*, **2015**, 2. überarbeitete Auflage, Springer Verlag.
 - [89] R. G. Berger, *Flavours and Fragrances Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*, **2007**, 1. Auflage, Springer Verlag.
 - [90] K. Lohs, P. Elstner, U. Stephan, *Fachlexikon Toxikologie*, 4. überarbeitete Auflage, **2009**, Springer Verlag.
 - [91] M. Unseld, S. Dahle, W. Maus-Friedrichs, *Verfahren und Vorrichtung zur Beseitigung von gasförmigen Reizstoffen aus der Luft*, **2016**, DE102016210819A1.
 - [92] S. Wu, X. Liu, W. Mao, W. Chen, C. Liu, C. Zhang, *Journal of Appl. Phys.*, **2018**, 124, 243302, 1-10.
 - [93] F. Sohbatazadeh, A. H. Colagar, S. Mirzanejhad, S. Mahmodi, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2010**, 160, 1978-1984.
 - [94] B. Eliasson, U. Kogelschatz, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **1991**, 19, 6, 1063-1077.
 - [95] Lehr- und Forschungszentrum für Landwirtschaft, *Untersuchung eines Futtermittelzusatzes in Hinblick auf Emissionsminderung und Leistungsdaten unter Berücksichtigung der IED (IPPC)- Richtlinie*, **2011**, Abschlussbericht.
 - [96] R. Brunsch, O. Kaufmann, S. Gurk, *Agrartechnische Forschung I*, **1995**, 1, 73-83.
 - [97] W. Büscher, G. Franke, B. Haidn, H.-J. Müller, F. Niethammer, P. Leuschner, *DLG-Arbeitsblatt, Lüftung von Schweineställen*, **2002**, 3. überarbeitete Fassung.
 - [98] U. Kogelschatz, B. Eliasson, M. Hirth, *Ozone Science and Engineering*, **1988**, 10, 367-378.
 - [99] R. Bansemer, A. Schmidt-Bleker, U. van Rienen, K.-D. Weltmann, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2017**, 26, 065005.
 - [100] X. Fan, S. Kang, J. Li, T. Zhu, *Water, Air, Soil Pollut.* **2018**, 229, 11, 1-12.
 - [101] H. B. Wu, M. N. Chan, C. K. Chan, *Aerosol Science and Technol.*, **2007**, 41, 581-588.
 - [102] H. B. Wu, C. K. Chan, *Atmospheric Environment*, **2008**, 42, 313-322.
 - [103] Umweltbundesamt, *Aktuelle Entwicklung Kosten-Nutzenanalyse und Vollzugsempfehlungen für den Einsatz von Abluftreinigungsanlagen in der Tierhaltung*, **2016**.
 - [104] DLG-Prüfbericht 6380, *Abluftreinigungssystem HAGOLA NH360°*, **2016**.
 - [105] DLG-Prüfbericht 6224, *Big Dutchman MagixX-Pig+*, **2015**.

-
- [106] DLG-Prüfbericht 6098, *KWB Air Systems BV Kombiluftwäscher 1*, **2015**.
 - [107] DLG-Prüfbericht 6243, *KWB Air Systems BV Kombiluftwäscher 2*, **2015**.
 - [108] DLG-Prüfbericht 6220, *I.U.S Zweistufige Abluftreinigungsanlage für die Schweinehaltung*, **2014**.
 - [109] DLG-Prüfbericht 5955, *SKOV A/S BIO Flex 3-step*, **2010**.
 - [110] DLG-Prüfbericht 5954, *SKOV A/S BIO Flex 2-step*, **2010**.
 - [111] DLG-Prüfbericht 5702, *Dorset-Rieselbettfilter*, **2007**.
 - [112] DLG-Merkblatt 403, *Hinweise zum Betrieb von Abluftreinigungsanlagen für die Schweinehaltung*, **2018**.
 - [113] U. Schnabel, M. Andrasch, K.-D. Weltmann, J. Ehlbeck, *Plasma Process. Polym.*, **2014**, 11, 110-116.
 - [114] Y. Wu, Y. Liang, K. Wie, W. Li, M. Yao, J. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48, 2901-2909.
 - [115] Y. Liang, Y. Wu, K. Sun, Q. Chen, F. Shen, J. Zhang, M. Yao, T. Zhu, J. Fang, *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46, 3360-3368.
 - [116] M. J. Gallagher, A. Gutsol, G. Friedman, A. Fridman, *Conference Paper, International Conference on Plasma Science*, **2004**.
 - [117] W. Dott, *Hygienische umweltmedizinische Bewertung von Bioaerosolen aus der Tierhaltung*, **2018**, KTBL Aktuelle rechtliche Rahmenbedingungen für die Tierhaltung, 47-66.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reduktionsverpflichtungen der Schadstoffemissionen in Deutschland	5
Tabelle 2: Quellen der Emissionen ausgewählter Schadstoffe in Deutschland im Jahr 2016. 6	
Tabelle 3: Geschwindigkeiten und Volumenströme im Rohr der mobilen Plasmareinigungsanlage	33
Tabelle 4: Zuordnung der IR-Banden von Aluminiumhydroxid	35
Tabelle 5: Gegebenheiten in der mobilen Plasmareinigungsanlage	37
Tabelle 6: Messergebnisse des Biogasgemisches (Reduktion Schwefelwasserstoff und Bildung Methan) bei 3,12 Ln/min im planaren Reaktor	42
Tabelle 7: Messergebnisse des Biogasgemisches (Reduktion Schwefelwasserstoff und Bildung Methan) bei Variation des Volumenstromes	45
Tabelle 8: Pulse pro Reaktorfüllung im planaren Reaktor	47
Tabelle 9: Zuordnung der Schwingungen im Ramanspektrum von Schwefel S ₈	50
Tabelle 10: Reduktion der Schwefelwasserstoffkonzentration im Expansionsreaktor bei gegebenen Parameterfeld	51
Tabelle 11: Pulse pro Reaktorfüllung im Expansionsreaktor	53
Tabelle 12: Konzentrationsverhalten von SO ₂ am Dieselmotor (2000 min ⁻¹) bei unterschiedlichen Drehmomenten im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz.....	65
Tabelle 13: Konzentrationsverhalten von SO ₂ am Dieselmotor (2000 min ⁻¹) bei unterschiedlichen Drehmomenten im planaren Reaktor und Pulverfüllung (CaCO ₃) mit 11,33 kV und 20 kHz	69
Tabelle 14: Zuordnung der Ramanbanden von Calciumsulfat und Calciumcarbonat	71
Tabelle 15: Maximale Reinigung Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,5 L/min mit <i>PlasmaGreen</i> Elektronik unter Variation der Plasmaparameter	82
Tabelle 16: Maximale Reinigung Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,2 L/min mit <i>PlasmaGreen</i> Elektronik unter Variation der Plasmaparameter	84
Tabelle 17: Pulse pro Reaktor im planaren Reaktor mit <i>PlasmaGreen</i> Elektronik bei drei verwendeten Frequenzen im Labormaßstab	84
Tabelle 18: Temperaturerhöhungen am Transformator	94
Tabelle 19: Ergebnisse der Ammoniakreinigung in der mobilen Plasmareinigungsanlage mit acht Plasmaspalten	94
Tabelle 20: Pulse pro Reaktorfüllung im mobilen Reinigungssystem bei ausgewählten Frequenzen mit acht Plasmazonen	96
Tabelle 21: Ergebnisse der Ammoniakreinigung in der mobilen Plasmareinigungsanlage mit zehn Plasmazonen.....	97

Tabelle 22: Pulse pro Reaktorfüllung im mobilen Reinigungssystem bei ausgewählten Frequenzen mit zehn Plasmazonen	97
Tabelle 23: Messergebnisse der Stickoxidanalyse in der mobilen Plasmareinigungsanlage für acht und 10 Plasmazonen im Schweinemaststall	100
Tabelle 24: Zuordnung der IR- und Ramanschwingungen von Ammoniumnitrat	103
Tabelle 25: Zusammenfassung der Anlagenkosten	105
Tabelle 26: Kalkulation der jährlichen Betriebskosten basierend auf dem Stromverbrauch für die Plasmareinigungsanlage mit 85,6 % und 70 % Reinigungsleistung	107

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozesskette	1
Abbildung 2: Gesetzgebung	4
Abbildung 3: Schadstoffbelastung in Deutschland 1990 bis 2016.....	6
Abbildung 4: Schematischer Aufbau der schwefelsauren Ammoniakwäsche.....	9
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer dreistufigen Abluftreinigungsanlage	10
Abbildung 6: Schematischer Aufbau Rauchgasentschwefelung	12
Abbildung 7: Übersicht der Entschwefelungsverfahren für Schwefelwasserstoff	13
Abbildung 8: Zwiebelverarbeitung Firma <i>Meyer Gemüseverarbeitung GmbH</i>	14
Abbildung 9: Mögliche Elektrodenanordnungen	16
Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Quadrupolmassenspektrometers	19
Abbildung 11: Schematischer Darstellung des photoakustischen Effekts	21
Abbildung 12: Schematischer Aufbau QEPAS.....	21
Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Elektrochemischen Sensors.....	22
Abbildung 14: NH ₃ -Stable Messkonzept	24
Abbildung 15: Gasprüfröhrchen.....	25
Abbildung 16: Raman-Streuung	27
Abbildung 17: Aufbau des planaren Reaktors.....	28
Abbildung 18: Simulation der Strömungsverhältnisse im planaren Reaktor	29
Abbildung 19: Aufbau des Expansionsreaktors	30
Abbildung 20: Simulation der Strömungsverhältnisse im Expansionsreaktor	31
Abbildung 21: Simulation der Strömungsgeschwindigkeiten mit Partikeln im Expansionsreaktor	32
Abbildung 22: Elektrode mit weißen Ablagerungen nach dem Plasmabetrieb ohne Luftstrom	34
Abbildung 23: Mikroskopaufnahmen der Elektrode in 20-facher Vergrößerung (a), mit der weißen Ablagerung in 20-facher Vergrößerung (b), in 50-facher Vergrößerung (c) und die weiße Ablagerung in 50-facher Vergrößerung (d).....	34
Abbildung 24: IR-Spektrum der weißen Ablagerung auf der Elektrode (schwarz) mit Referenzspektrum Al(OH) ₃ (rot gestrichelt)	35
Abbildung 25: Aufbau des Reaktorstacks im Anhänger	36
Abbildung 26: Schematischer Aufbau des mobilen Reinigungssystems (Anhänger).....	37
Abbildung 27: Strom/Spannungsverlauf bei Verwendung der PlasmaGreen Elektronik	38
Abbildung 28: Schematische Darstellung des Laboraufbaus	40
Abbildung 29: Verhalten des Gasgemisches CH ₄ /CO ₂ im Plasma bei 11,333 kV und 10 kHz	41

Abbildung 30: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration bei 3,12 Ln/min und Variation der Plasmaparameter im planaren Reaktor	43
Abbildung 31: Zunahme der Methankonzentration bei 3,12 Ln/min und Variation der Plasmaparameter im planaren Reaktor	44
Abbildung 32: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration bei 11,33 kV und Variation der Frequenz und des Volumenstroms im planaren Reaktor	46
Abbildung 33: Zunahme der Methankonzentration bei 11,33 kV und Variation der Frequenz und des Volumenstroms im planaren Reaktor	46
Abbildung 34: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration im Zusammenhang mit Pulsen pro Reaktorfüllung im planaren Reaktor	48
Abbildung 35: Zunahme der Methankonzentration im Zusammenhang mit Pulsen pro Reaktorfüllung im planaren Reaktor	48
Abbildung 36: Ramanspektrum des Feststoffs aus dem planaren Reaktor	49
Abbildung 37: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration bei 3,12 Ln/min und Variation der Plasmaparameter im Expansionsreaktor	52
Abbildung 38: Abnahme des Schwefelwasserstoffanteils in Stickstoff bei 19 kV und Variation von Frequenz und Volumenstrom im Expansionsreaktor	53
Abbildung 39: Abnahme der Schwefelwasserstoffkonzentration im Zusammenhang mit Pulsen pro Reaktorfüllung im Expansionsreaktor	54
Abbildung 40: Schwefelablagerungen im Reaktor (a) und Ablagerungen im Plasmakanal und Lösung des Schwefels (b)	55
Abbildung 41: Ramanspektren der Ablagerungen im Expansionstopf und Plasmakanal mit Schwefelreferenz	55
Abbildung 42: Konzentrationsverhalten von SO ₂ und CO ₂ bei 11,333 kV und 20 kHz im planaren Reaktor mit CaCO ₃ -Füllung	57
Abbildung 43: Konzentrationsverhalten von H ₂ O bei 11,333 kV und 20 kHz im planaren Reaktor mit CaCO ₃ -Füllung	58
Abbildung 44: Konzentrationsverhalten von NO ₂ und NO bei 11,333 kV und 20 kHz im planaren Reaktor mit CaCO ₃ -Füllung	59
Abbildung 45: Konzentrationsverhalten von NO, NO ₂ , CO ₂ , CO und O ₂ am Dieselmotor (2000 min ⁻¹ und 90 Nm) im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz	61
Abbildung 46: Konzentrationsverhalten von NO, NO ₂ , CO ₂ , CO und O ₂ am Dieselmotor (2000 min ⁻¹ und 90 Nm) mit SO ₂ im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz	62
Abbildung 47: Konzentrationsverhalten von SO ₂ am Dieselmotor (2000 min ⁻¹ und 90 Nm) im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz	63

Abbildung 48: Konzentrationsverhalten von NO, NO ₂ , CO ₂ , CO und O ₂ und SO ₂ am Dieselmotor bei 2000 min ⁻¹ und 15 Nm (a-c) und bei 2000 min ⁻¹ und 150 Nm (d-f) im Expansionsreaktor mit 19 kV und 20 kHz	64
Abbildung 49: Konzentrationsverhalten von NO, NO ₂ , CO ₂ , CO und O ₂ am Dieselmotor (2000 min ⁻¹ und 90 Nm) im planaren Reaktor und Pulverfüllung (CaCO ₃) mit 11,33 kV und 20 kHz	66
Abbildung 50: Konzentrationsverhalten von NO, NO ₂ , CO ₂ , CO und O ₂ am Dieselmotor (2000 min ⁻¹ und 90 Nm) mit SO ₂ im planaren Reaktor und Pulverfüllung (CaCO ₃) mit 11,33 kV und 20 kHz	66
Abbildung 51: Konzentrationsverhalten von SO ₂ am Dieselmotor (2000 min ⁻¹ und 90 Nm) im planaren Reaktor und Pulverfüllung (CaCO ₃) mit 11,33 kV und 20 kHz	67
Abbildung 52: Konzentrationsverhalten von NO, NO ₂ , CO ₂ , CO und O ₂ und SO ₂ am Dieselmotor bei 2000 min ⁻¹ und 15 Nm (a-c) und bei 2000 min ⁻¹ und 150 Nm (d-f) im planaren Reaktor und Feststofffüllung (CaCO ₃) mit 11,33 kV und 20 kHz	68
Abbildung 53: Feststoff in der Reaktionszone im planaren Reaktor nach der Plasmabehandlung (a) und Mikroskopaufnahme (20-fache Vergrößerung) am Ramanmikroskop mit Markierung der Messstelle (b)	70
Abbildung 54: Ramanspektrum des Feststoffes nach der Plasmabehandlung im planaren Reaktor unter Betriebsbedingungen eines Dieselmotors mit Referenz	71
Abbildung 55: Mechanismus der Reizstoffbildung im Verarbeitungsprozess der Zwiebel [nach]	73
Abbildung 56: Schematischer Aufbau des Zwiebelexperimentes	73
Abbildung 57: Massenspektrum mit und ohne Plasmabehandlung des Zwiebelexperimentes Masse 0 bis 60 u im planaren Reaktor	74
Abbildung 58: Massenspektrum mit und ohne Plasmabehandlung des Zwiebelexperimentes Masse 60 bis 85 u im planaren Reaktor	75
Abbildung 59: Massenspektrum mit und ohne Plasmabehandlung des Zwiebelexperimentes Masse 88 bis 92 u im planaren Reaktor	75
Abbildung 60: Reizstoff Propanthialoxid mit und ohne Plasmabehandlung in ppm	76
Abbildung 61: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,5 L/min mit <i>Jürgen Klein</i> Elektronik unter Variation der Plasmaparameter	78
Abbildung 62: Reaktorinnenraum nach der Plasmabehandlung	79
Abbildung 63: Ramanspektrum des Feststoffes aus dem planaren Reaktor nach der Plasmabehandlung eines Gasgemisches mit 1 Vol.-% NH ₃ mit Ammoniumnitrat- Referenz ..	79

Abbildung 64: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) MGA Masse 18 (Wasser) (a) und Masse 32 (Sauerstoff) (b) im planaren Reaktor bei 0,5 L/min mit <i>Jürgen Klein</i> Elektronik unter Variation der Plasmaparameter.....	80
Abbildung 65: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,5 L/min mit <i>PlasmaGreen</i> Elektronik unter Variation der Plasmaparameter.....	81
Abbildung 66: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 0,2 L/min mit <i>PlasmaGreen</i> Elektronik unter Variation der Plasmaparameter.....	83
Abbildung 67: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) MGA Masse 18 (Wasser) im planaren Reaktor bei 0,2 L/min mit <i>PlasmaGreen</i> Elektronik unter Variation der Plasmaparameter.....	85
Abbildung 68: Messergebnisse Ammoniakexperiment (1 Vol.-% in syn. Luft) MGA Masse 32 (Sauerstoff) im planaren Reaktor bei 0,2 L/min mit <i>PlasmaGreen</i> Elektronik unter Variation der Plasmaparameter.....	86
Abbildung 69: Messergebnisse Ammoniakexperiment (500 ppm in syn. Luft) QEPAS im Expansionsreaktor bei 0,5 L/min mit <i>Jürgen Klein</i> Elektronik 15 kV und 15 kHz.....	87
Abbildung 70: Messergebnisse Ammoniakexperiment (500 ppm in syn. Luft) QEPAS im Expansionsreaktor mit Folie bei 0,5 L/min (a) und 1 L/min (b) mit <i>Jürgen Klein</i> Elektronik 17 kV und 15 kHz.....	88
Abbildung 71: Expansionsreaktor nach der Plasmabehandlung (a und b) und gezielter Feststoffsammlung mit Folie (b und c), sowie der gesammelte Feststoff nach der Reaktion (d)	89
Abbildung 72: Messergebnisse Ammoniakexperiment (50 ppm in syn. Luft) QEPAS im planaren Reaktor bei 3 L/min (a) und 6 L/min (b) mit <i>PlasmaGreen</i> Elektronik.....	90
Abbildung 73: Stromverhalten in Zusammenhang mit der Frequenz während der Experimente am Maststall.....	93
Abbildung 74: Reinigungseffizienz der mobilen Plasmareinigungsanlage in Zusammenhang mit der Strömungsgeschwindigkeit in der Plasmazone mit acht Plasmaspalten	95
Abbildung 75: Abnahme der Ammoniakkonzentration in Zusammenhang mit Pulsen pro Reaktorfüllung im mobilen Plasmareinigungssystem mit acht Plasmazonen	98
Abbildung 76: Untersuchung der Plasmanachwirkung in Zusammenhang mit der Ammoniakkonzentration nach Abschalten des Plasmas.....	99
Abbildung 77: Maximale Stickoxidproduktion im Zusammenhang mit der Ammoniakausgangskonzentration im mobilen Plasmareinigungssystem	101
Abbildung 78: Ablagerungen auf der Elektrode nach den Experimenten am Maststall komplette Ansicht (b) und in Vergrößerung (a)	101

Abbildung 79: Ramanmessung des Feststoffes auf den Elektroden (schwarz) mit Referenzspektrum Ammoniumnitrat (rot gestrichelt)	102
Abbildung 80: MIR-Messung des Feststoffes auf den Elektroden (schwarz) mit Referenzspektrum Ammoniumnitrat (rot gestrichelt)	103
Abbildung 81: Schematischer Aufbau des geplanten Funktionsmusters für die Intensivtierhaltung	111

Abkürzungsverzeichnis

DBE	Dielektrisch behinderte Entladung
IR	Infrarot
QMS	Quadrupolmassespektroskopie
QEPAS	Quarz unterstützte (enhanced) photoakustische Spektroskopie
MGA	Multigasanalysator
MFC	mass flow controller
ppm	parts per million
UV	Ultraviolett
Vol.-%	Volumenprozent
syn.	synthetisch
NMVOC	Flüchtige organische Verbindungen (non-methane volatile organic compounds)

Anhang

Tabelle I

	NO _x	SO ₂	NMVOV	NH ₃	CO	TSP	PM10	PM2.5	Rußpartikel
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1990	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1991	-8,4	-27,6	-14,2	-10,8	-17,8	-40,3	0,0	0,0	0,0
1992	-13,5	-40,9	-21,1	-12,6	-28,8	-56,3	0,0	0,0	0,0
1993	-17,2	-47,0	-25,5	-11,9	-35,2	-64,3	0,0	0,0	0,0
1994	-23,7	-55,9	-37,6	-15,4	-46,0	-69,7	0,0	0,0	0,0
1995	-24,9	-68,2	-40,1	-14,0	-48,4	-74,2	0,0	0,0	0,0
1996	-27,4	-73,1	-42,1	-13,0	-52,0	-75,2	-4,4	-5,3	0,0
1997	-29,7	-77,6	-42,9	-13,7	-53,1	-74,3	-2,6	-5,3	0,0
1998	-30,5	-82,1	-44,1	-13,0	-56,7	-74,9	-6,6	-10,4	0,0
1999	-31,4	-85,4	-48,3	-12,6	-59,4	-75,0	-7,2	-12,1	0,0
2000	-33,2	-88,2	-52,7	-12,8	-61,6	-76,1	-12,1	-17,2	0,0
2001	-35,9	-88,6	-55,7	-12,1	-63,0	-77,7	-16,4	-19,9	-3,6
2002	-38,6	-89,8	-57,7	-13,9	-65,2	-77,7	-18,1	-23,1	-8,0
2003	-40,5	-90,3	-59,8	-14,2	-66,6	-78,8	-21,3	-25,5	-13,6
2004	-42,8	-91,0	-59,5	-15,7	-68,5	-79,2	-23,0	-27,6	-14,9
2005	-45,4	-91,4	-61,1	-15,8	-70,2	-79,9	-26,2	-31,3	-19,3
2006	-45,8	-91,4	-60,7	-15,7	-70,9	-80,1	-27,1	-33,2	-23,2
2007	-48,2	-91,7	-62,7	-15,4	-71,9	-80,9	-29,7	-35,9	-28,4
2008	-50,6	-91,7	-64,4	-14,7	-72,7	-81,0	-31,3	-39,1	-34,7
2009	-54,0	-92,7	-67,2	-13,0	-76,3	-81,9	-34,8	-42,2	-39,9
2010	-53,1	-92,5	-63,8	-15,8	-73,4	-81,1	-30,6	-38,4	-41,7
2011	-53,6	-92,7	-66,3	-11,7	-74,1	-80,9	-30,9	-41,0	-45,8
2012	-54,9	-93,0	-67,1	-13,4	-77,1	-81,3	-33,2	-44,2	-50,5
2013	-55,0	-93,2	-67,5	-11,2	-77,3	-80,7	-32,4	-44,4	-52,8
2014	-56,3	-93,5	-69,8	-10,9	-78,1	-81,0	-34,0	-47,1	-56,4
2015	-57,1	-93,4	-69,5	-9,8	-77,3	-81,4	-34,8	-47,5	-59,0
2016	-57,9	-93,5	-69,1	-10,8	-77,2	-82,5	-38,0	-48,7	-61,1

Tablle II: Messwerte Biogasgemisch ohne Schwefelwasserstoff 1,8 kHz, 11,333 kV

Volumenstrom		Konzentration vor Plasma		Konzentration mit Plasma		Konzentration nach Plasma	
CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
[Ln/min]	[Ln/min]	[Vol. %]	[Vol. %]	[Vol. %]	[Vol. %]	[Vol. %]	[Vol. %]
2,00	0,20	99,1	15,7	99,1	15,6	99,1	15,7
2,00	0,40	89,8	27,2	89,8	27,1	89,9	27,2
2,00	0,60	72,7	36,0	72,6	36,2	72,7	36,0
2,00	0,80	67,2	42,6	67,2	42,8	66,5	42,6
2,00	1,00	59,0	47,6	59,0	47,7	59,0	47,6
2,00	1,20	54,8	51,7	53,9	51,9	54,0	51,6
2,00	1,40	49,4	55,1	49,2	55,3	49,4	55,1
2,00	1,60	47,2	58,2	47,2	58,5	47,2	58,1
2,00	1,80	42,7	60,8	42,7	60,9	42,7	60,6
2,00	2,00	37,7	59,4	37,7	59,4	37,7	59,4

Tabelle III: Messwerte Biogasgemisch ohne Schwefelwasserstoff 10 kHz, 11,333 kV

Volumenstrom		Konzentration vor Plasma		Konzentration mit Plasma		Konzentration nach Plasma	
CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
[Ln/min]	[Ln/min]	[Vol. %]	[Vol. %]	[Vol. %]	[Vol. %]	[Vol. %]	[Vol. %]
2,00	0,20	96,9	14,9	96,9	15,1	97,0	15,2
2,00	0,40	89,8	26,8	89,8	27,0	89,8	27,0
2,00	0,60	72,7	35,9	72,6	36,0	72,6	36,0
2,00	0,80	64,5	42,6	64,7	42,6	64,6	42,7
2,00	1,00	59,0	47,7	59,0	47,8	59,0	47,8
2,00	1,20	55,4	51,8	55,4	51,9	55,4	52,0
2,00	1,40	49,5	55,5	49,5	55,3	49,5	55,4
2,00	1,60	47,7	58,4	47,7	58,4	47,6	58,3
2,00	1,80	42,8	60,8	42,7	60,9	42,7	60,8
2,00	2,00	37,5	59,5	37,4	59,5	37,4	59,5

Tabelle IV: Motorprüfstand 90 Umdrehungen mit und ohne Schwefeldioxid im Expansionstopf

Zeit [min]	ohne SO ₂					mit SO ₂					
	Konzentrationsverhalten					Konzentrationsverhalten					
	NO	NO ₂	CO	CO ₂	O ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂	O ₂	SO ₂
	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[ppm]	[Vol.%]	[Vol.%]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[ppm]	[Vol.%]	[Vol.%]	[mg/m ³]
0	284	195	0	7,14	10,6	162	93	0	3,84	4,6	61
2	269	195	5,6	7,11	10,6	122	158	140	3,91	4,7	42
4	229	223	48,5	7,11	10,6	121	179	195	3,95	7,8	34
6	151	279	287	7,11	10,6	127	180	239	3,97	4,8	33
8	146	291	361	7,10	10,6	134	180	202	4,00	4,8	34
10	151	293	330	7,11	10,6	139	178	183	4,01	5,0	34
12	153	292	336	7,11	10,5	144	178	202	4,00	4,9	34
14	159	292	343	7,11	10,6	147	177	226	4,01	4,9	35
16	161	291	330	7,11	10,6	151	175	195	4,04	4,8	36
18	162	290	330	7,12	10,6	155	173	202	4,05	4,9	37
20	161	289	356	7,11	10,8	159	171	220	4,07	4,9	38
1	267	202	48,5	7,14	10,6	169	149	146	4,08	5,0	44
5	286	187	0	7,14	10,6	180	99	0	4,05	5,0	59

Tabelle V: Motorprüfstand 15 und 150 Umdrehungen mit Schwefeldioxid im Expansionstopf

Zeit [min]	Drehmoment 150						Drehmoment 15					
	Konzentrationsverhalten						Konzentrationsverhalten					
	NO	NO ₂	CO	CO ₂	O ₂	SO ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂	O ₂	SO ₂
	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[ppm]	[Vol.%]	[Vol.%]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[ppm]	[Vol.%]	[Vol.%]	[mg/m ³]
0	470	202	0	4,49	4,1	30	62	16,6	0	3,09	6,1	87
2	481	207	0	4,55	4,1	34	25	104	116	3,05	6,1	63
4	435	232	134	4,57	4,1	20	24	103	153	3,04	6,0	57
6	423	244	226	4,60	4,2	16	27	110	159	3,04	5,9	57
8	429	247	232	4,61	4,2	15	32	119	159	3,02	5,9	58
10	434	249	238	4,64	4,2	15	38	130	159	3,00	5,9	59
12	439	254	232	4,64	4,1	15	49	135	183	2,99	5,8	60
14	449	256	232	4,65	4,2	16	52	133	159	2,96	5,8	60
16	455	258	239	4,66	4,2	16	48	128	147	2,91	5,8	62
18	460	261	239	4,73	4,2	16	49	123	140	2,93	5,8	64
20	464	263	251	4,66	4,3	15	50	125	153	2,91	5,8	65
1	493	247	66,9	4,71	4,3	19	60	45	36	2,91	5,7	82
5	502	240	0	4,74	4,3	32	60	10	0	2,91	5,7	100

Tabelle VI: Motorprüfstand 90 Umdrehungen mit und ohne Schwefeldioxid im planaren Reaktor mit Pulverfüllung

ohne SO ₂					mit SO ₂					
Konzentrationsverhalten					Konzentrationsverhalten					
NO	NO ₂	CO	CO ₂	O ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂	O ₂	SO ₂
[mg/m ³]	[mg/m ³]	[ppm]	[Vol.%]	[Vol.%]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[ppm]	[Vol.%]	[Vol.%]	[mg/m ³]
291	159	0	7,00		180	93	0	3,88	6,0	57
900	83	3180	6,78	11,9	600	266	1403	3,82	6,1	0
871	381	3027	6,82	11,9	614	283	1378	3,84	6,2	0
845	381	2917	6,82	11,8	612	291	1360	3,85	6,2	0
827	383	2873	6,85	11,9	606	297	1366	3,89	6,2	1
805	385	2818	6,87	11,9	600	300	1360	3,90	6,2	2
797	389	2855	6,89	11,8	598	304	1348	3,89	6,3	3
780	382	2672	6,88	11,8	594	309	1347	3,92	6,3	4
772	381	2610	6,87	11,8	591	312	1342	3,91	6,3	4
761	383	2567	6,88	11,8	588	315	1336	3,91	6,3	5
760	385	2494	6,86	11,8	586	318	1329	3,93	6,3	5
756	387	2469	6,88	11,9						
751	395	2451	6,89	11,8						
746	399	2408	6,88	11,8						
747	400	2377	6,88	11,8						
742	401	2353	6,88	11,8						
744	402	2316	6,89	11,9						
747	403	2298	6,89	11,8						
744	402	2273	6,88	11,8						
748	403	2273	6,89	11,8						
749	405	2255	6,89	11,8						
491	293	783	7,01	11,8	287	187	214	4,00	6,3	53
325	191	0	7,04	11,8	201	113	0	4,00	6,3	62

Tabelle VII: Motorprüfstand 15 und 150 Umdrehungen mit Schwefeldioxid im planaren Reaktor mit Pulverfüllung

Zeit [min]	Drehmoment 150						Drehmoment 15					
	Konzentrationsverhalten						Konzentrationsverhalten					
	NO [mg/m ³]	NO ₂ [mg/m ³]	CO [ppm]	CO ₂ [Vol.%]	O ₂ [Vol.%]	SO ₂ [mg/m ³]	NO [mg/m ³]	NO ₂ [mg/m ³]	CO [ppm]	CO ₂ [Vol.%]	O ₂ [Vol.%]	SO ₂ [mg/m ³]
0	513	226	0	4,68	5,6	26	75	21,1	0	3,11	7,5	85
2	814	328	1728	4,61	5,6	0	557	274	1084	3,02	7,5	8
4	807	344	1703	4,62	5,6	0	551	289	1066	3,01	7,5	7
6	794	363	1703	4,65	5,6	0	541	294	1054	3,00	7,4	8
8	785	373	1776	4,66	5,6	0	533	296	1035	2,96	7,4	9
10	776	373	1666	4,70	5,5	0	532	299	1041	2,96	7,3	10
12	769	385	1648	4,70	5,6	0	527	302	1035	2,94	7,3	11
14	767	391	1630	4,70	5,6	0	523	304	1023	2,91	7,3	11
16	764	398	1630	4,72	5,7	0	519	306	1017	2,91	7,3	11
18	758	403	1629	4,72	5,7	0	517	308	1017	2,91	7,2	12
20	758	406	1624	4,75	5,7	0	518	311	1017	2,89	7,2	12
1	608	320	195	4,88	5,7	26	120	68	0	2,97	7,2	76
5	544	268	0	4,91	5,7	26	76	19	0	2,97	7,2	92

Tabelle VIII: Kostenübersicht für die Plasmaanlage bei der Maststallanwendung

Steuergerät					
Bezeichnung	Anzahl	Kosten [€]	Kosten größere Stückzahl [€]	Gesamt [€]	Gesamt große Stückzahl [€]
Platine	1	13,38	13,38	13,38	13,38
Einzelteile	1	129,45	129,45	129,45	129,45
Frontplatte / Display / Schalter	1	84,88	84,88	84,88	84,88
Relaiskarte	1	19,20	19,20	19,20	19,20
Kabel / Stecker extern	1	24,00	24,00	24,00	24,00
Kabel / Schrauben / Kleinteile	1	8,00	8,00	8,00	8,00
Netzfilter	1	10,96	10,96	10,96	10,96
Gehäuse	1	230,00	230,00	230,00	230,00
				519,87	519,87
HV-Modul					
Bezeichnung	Anzahl	Kosten [€]	Kosten größere Stückzahl [€]	Gesamt [€]	Gesamt große Stückzahl [€]
HV-Platine	5	37,40	37,40	187,00	187,00
Kabel/Schrauben/Kleinteile	5	30,00	30,00	150,00	150,00
Ventilator	1	5,90	5,90	5,90	5,90
Kühlkörper	1	62,48	62,48	62,48	62,48
Transformator Pikatron	5	114,14	48,16	570,70	240,80
Netzteil	2	136,02	136,02	272,04	272,04
Gehäuse	1	12,00	10,00	12,00	10,00
				1260,12	928,22
Reaktor-Stack					
Bezeichnung	Anzahl	Kosten [€]	Kosten größere Stückzahl [€]	Gesamt [€]	Gesamt große Stückzahl [€]
Leiterplatte-unbeschichtet	5	46,58	42,48	232,90	212,40
Edelstahlplatten-1mm	6	5,00	5,00	30,00	30,00
M4-Kunststoffscheiben-1mm	380	0,01	0,01	3,80	3,80
M4-Sechskantmutter-Edelstahl	38	0,03	0,03	1,14	1,14
M4-Gewindestange-Edelstahl	19	0,13	0,13	2,47	2,47
M4-Sechskantmutter-niedrige Bauform-Edelstahl	5	0,10	0,10	0,50	0,50
M2-Sechskantmutter-Edelstahl	50	0,03	0,03	1,50	1,50
M2-Fächerscheiben-innenverzahnt	25	0,02	0,02	0,50	0,50
M2-Gewindestange-Edelstahl	5	0,28	0,28	1,40	1,40
				274,21	253,71

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichten Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

gez. Marina Unseld

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

gez. Marina Unseld